Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

163. BAND, 2. HEFT

MIT 20 ABBILDUNGEM IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 1. AUGUST 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 163 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Khalifa, H., Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium; Potentiometric Estimation of Aluminium and Manganese. With 2 Figures in the Text . . . 81

Mukerjee, H. G., Electro-Chromatography in the Study of Ions. With 2 Figures in the Text 87

Alkemade, C. T. J., und M. H. Voorhuis, Zur Frage des Phosphoreinflusses auf die Calciumemission in der Flamme. Mit 5 Textabbildungen 91

Püschel, R., E. Lassner und R. Scharf, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. I. Endpunktsbestimmung bei der Titration von Molybdat mit Bleilösung 104

Specker, H., H. Hartkamp und E. Jackwerth, Die photometrische und konduktometrische Titration von Lithium in Cyclohexanon oder Aceton. Mit 9 Textabbildungen 111

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Cairo University, Faculty of Science, Giza (Egypt)

Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium; Potentiometric Estimation of Aluminium and Manganese

By
H. Khalifa

With 2 Figures in the Text

(Eingegangen am 7. März 1958)

Recently[7], mercuric nitrate has been successfully applied as a back titrant for disodium ethylene diamine tetraacetate (EDTA) in excess of the amounts reacting quantitatively with some metal ions for which evidence of chelation with EDTA exists. By aid of a silver amalgam electrode the equivalence points were detected potentiometrically providing a suitable means for indirect potentiometric estimation of any metal ion whose metal versenate is stable enough to overcome the exchange reactions which are liable to take place between mercuric nitrate and metal versenates. This principle was the basis underlying the quantitative estimation of thorium[8] on the milligram and microgram scale. The present work was undertaken to ascertain the feasibility of applying the same principle for estimation of aluminium and manganese. The published methods for estimation of aluminium are inadequate especially when small quantities are to be determined. The well known gravimetric method is time consuming and is liable to considerable errors when dealing with micro amounts. The gravimetric or volumetric method using oxine is also time as well as reagent consuming and furthermore is only suitable for estimation of macro amounts. Among the recent methods available in the literature for determination of aluminium may be mentioned the method of Biedermann and Schwarzenbach[1] and that of Flaschka, ter Haar and Bazen[4]. The present method is characterised by being simple, rapid, and suitable for determining micro-amounts of aluminium down to 10 micrograms with reasonable accuracy.

Available methods for estimation of manganese are also limited in number and most of them require several precautions, or reagents which are not easily available, such as telluric acid used in the potentiometric or volumetric method of Issa[5,6]. The method of Flaschka[2] although provides a means of estimation of manganese in presence of some other metal ions, yet it needs several precautions such as the addition of tartrate ions to prevent the precipitation of manganous hydroxide at the high p_H necessary for the indicator to detect the equivalence point; the addition of a reducing agent such as ascorbic acid to prevent the oxidation

of manganous ions, catalysed by the tartrate ion, with atmospheric oxygen; the addition of ammonium chloride to prevent the rise in p_H caused by the masking cyanide ions, and heating the titration mixture to about 80° C. Among the other methods cited in the literature are to be mentioned the method of BIEDERMANN and SCHWARZENBACH[1] and that of FLASCHKA[3]. The method described herein eliminates most of the above mentioned precautions and provides for a suitable means of estimating small amounts of manganese(II) down to 20 micrograms with fair accuracy. Cations which form chelate compounds with disodium ethylenediamine tetraacetate are considered as elements of interference with both aluminium and manganese determinations.

Experimental

Compounds. All materials used in this investigation were of the requisite purity. These involved nitrates of mercury, lead, magnesium and ammonium, potassium aluminium sulphate, manganous sulphate, ammonium hydroxide, bromate and iodide of potassium, starch, sodium thiosulphate, 8-hydroxy quinoline, disodium ethylene diamine tetraacetate and eriochrome black T indicator.

Solutions. The mercuric nitrate solution was prepared and standardised as previously mentioned. The molarities used ranged from ~ 0.01 to ~ 0.05 keeping the solutions in all cases about 0.05 molar in respect to nitric acid.

The EDTA solution. 0.05 or 0.02 M solutions were prepared by dissolving the calculated amounts in the appropriate volumes of twice distilled water. The solutions were standardised against standard lead nitrate solution at p_H 10 using tartaric acid or tartrate buffer.

The lead nitrate solution. 0.04 M solution was prepared by dissolving 3.1226 g of a dried sample in 250 ml water.

The aluminium solution. $\sim$ 23 g of $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O$ (m. w. 948.756) provided by Schering and Kahlbaum were dissolved in 250 ml of pure water ($\sim$5 mg Al per ml). The resulting solution was standardised using volumetric and gravimetric procedures which gave concordant results with a mean value of 5.17 mg Al per ml.

The manganese solution. $\sim$ 0.02 molar solution was prepared by dissolving the calculated amount of $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in 0.05 M sulphuric acid solution. The resulting solution was standardised by the alkaline permanganate methods of ISSA[5,6] and the complexometric method of FLASCHKA[2] and a mean molarity of 0.0214 was obtained (1.1755 mg Mn^{2+} per ml).

The buffer solutions. These were prepared and standardised as described before. They involved buffer solutions of p_H values ranging from 8 up to 11. In the case of aluminium it is recommended to use one buffer solution which is prepared by adding 50 ml of 1 M ammonium hydroxide solution to 950 ml of 1 M ammonium nitrate solution. Solutions which contain more ammonium hydroxide (higher p_H than 8) were found to be unsuitable for the accurate determination of aluminium for the fact that aluminium versenate is not stable in such solutions and an exchange reaction between mercuric nitrate and aluminium versenate occurs leading to inaccurate results, thus:

$$Al\,Y^- + Hg(NO_3)_2 + NO_3^- = Hg\,Y^{2-} + Al(NO_3)_3$$

The above type of reaction was verified by experiment as will be seen later. The buffer solutions were also checked with the hydrogen electrode.

Equipment. The titration device is essentially similar to that applied for estimation of thorium[8].

The procedure applied involved transferring a suitable volume of standardised EDTA solution into the titration vessel, followed by 40 ml of the buffer solution and titrating the mechanically stirred mixture against mercuric nitrate solution. The equivalence point was followed potentiometrically and recorded. Another titration was carried out in the same manner by transferring into the titration vessel the same volume of EDTA solution plus a known volume of the aluminium or manganese solution plus 40 ml of the same buffer solution. The equivalence point was detected and recorded. The difference between the two end points is the volume of mercuric nitrate solution equivalent to the EDTA solution which has been chelated with aluminium or manganese and thus can be calculated. In order to test the reproducibility of results different volumes of the aluminium or manganese solutions either the concentrated solutions or those obtained after a series of dilutions were separately mixed with certain volumes of the standard EDTA solution followed by the addition of 40 ml of the buffer solution and then the equivalence points were traced by the titration with different mercuric nitrate solutions.

Preliminary experiments. A mercuric nitrate solution was standardised at p_H values 9 and 10 with 10 ml of 0.0197 M EDTA solution and the equivalence points obtained amounted to 3.58 and 3.56 ml respectively. On titrating a mixture of 10 ml of 0.0197 M EDTA + 0.5 ml of Al solutions (2.585 mg) at p_H 9 a considerable jump in potential was observed at a volume of 1.9 within 0.05 ml of mercuric nitrate solution but this jump soon faded and another one was observed at 1.98 ml (25 mv per 0.02 ml). The same titration was repeated and the potentials were recorded quickly after each mercuric nitrate addition. The jump in potential was observed at 1.89 ml (26 mv per 0.02 ml). Calculation indicated that the above three equivalence points correspond to 2.492, 2.345 and 2.508 mg of Al found as compared with 2.5877 mg of Al taken with errors of 3.7, 8.2 and 3.1 per cent respectively. The fading of potentials in the region of the end point was more pronounced at higher p_H values indicating that an exchange reaction of the previously mentioned type at higher p_H values than 8 shifts the end points to higher values leading to lower results. Trials to prevent this phenomenon by addition of solid sodium acetate (1 g), on the contrary rendered it more pronounced and the fading of potential amounted to an average of 50 mv in the region of the end point. Such phenomenon was not observed at the recommended buffer solution (p_H 8).

Results

Aluminium

The results obtained by using 0.049 M EDTA and $\sim$ 0.05 M mercuric nitrate solutions were again lower by $\sim$ 5 per cent probably due to the slight tendency of the above shown exchange reaction to take place when comparatively large amounts of complexone and aluminium up to 25 mg are present in the titration mixture. However, much better results were obtained when $\sim$ 0.02 M EDTA solutions were used.

Table 1

ml Al solution .	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7
mg Al taken . . .	1.034	1.551	2.068	3.114	3.619
mg Al found . . .	1.049	1.548	2.088	3.124	3.625
Δ mg Al	+ 0.015	— 0.003	+ 0.020	+ 0.010	+ 0.006
mv per 0.1 ml . .	68	67	70	69	66

In Table 1 are listed the results obtained by using 0.056 M mercuric nitrate, 0.1917 M aluminium and 0.0197 M EDTA solutions.

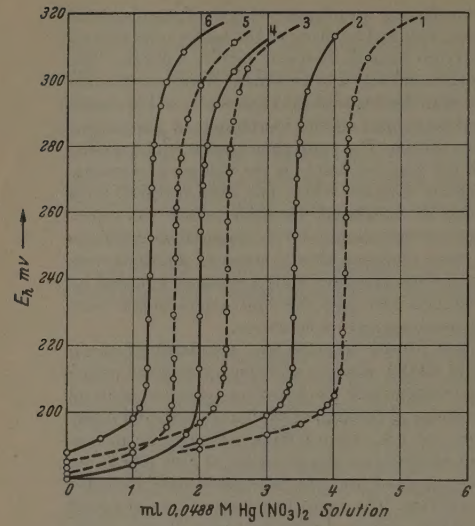

Fig. 1. Titration curves for aluminium using 0.0203 M EDTA solution (y) and 0.0488 M $Hg(NO_3)_2$ solution (z). *1* 10 ml y + n ml z; *2* 10 ml y + 1 ml 0.0371 M Al solution + n ml z; *3* 10 ml y + 0.45 ml 0.1917 M Al solution + n ml z; *4* 5 ml y + 0.1 ml 0.0371 M Al solution + n ml z; *5* 5 ml y + 0.6 ml 0.0371 M Al solution + n ml z; *6* 10 ml y + 0.75 ml 0.1917 M Al solution + n ml z

The results show but slight deviation amounting to an average of ~ 0.5 per cent from those obtained by other methods.

The data in Table 2 some of which are represented graphically in Fig. 1 were obtained by the use of 0.0203 M EDTA, 0.1917 M Al and 0.0488 M mercuric nitrate solutions.

The data show fair agreement in most cases between the results obtained by the present method and those obtained by other procedures.

In Table 3 are listed the results obtained by titrating mixtures of 0.0371 M Al and 0.0203 M EDTA solutions against 0.0488 M mercuric nitrate solution. Graphic representatives are shown in Fig. 1.

Table 2

ml Al solution	0.45	0.55	0.65	0.75	1.0
mg Al taken	2.326	2.860	3.380	3.877	5.170
mg Al found	2.326	2.840	3.350	3.857	5.177
Δ mg Al	0.000	— 0.020	— 0.030	— 0.020	+ 0.007
mv per 0.1 ml	66	66	67	65	66

Table 3

ml Al solution	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
mg Al taken	0.100	0.300	0.500	0.700	1.00
mg Al found	0.101	0.303	0.504	0.697	0.997
Δ mg Al	+ 0.001	+ 0.003	+ 0.004	— 0.003	— 0.003
mv per 0.1 ml	68	71	69	70	68

Table 4

ml Al solution	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
mg Al taken	0.300	0.500	0.700	0.900	1.100
mg Al found	0.302	0.499	0.695	0.893	1.097
Δ mg Al	+ 0.002	— 0.001	— 0.005	— 0.007	— 0.003
mv per 0.1 ml	54	53	56	52	55

The results show the reliability of the present method to determine small amounts of aluminium down to 100 micrograms with reasonable accuracy.

Results obtained by the use of 0.02463 M mercuric nitrate, 0.0371 M Al and 0.01015 M EDTA solutions are listed in Table 4.

In Table 5 are listed the results obtained by using 0.0102 M mercuric nitrate, 0.00371 M Al and 0.01015 M EDTA solutions.

The data (some of which are represented graphically in Fig. 2) indicate the feasibility of determining small amounts of aluminium in the range of 10 to 100 micrograms with reasonable accuracy by the procedure described in this investigation.

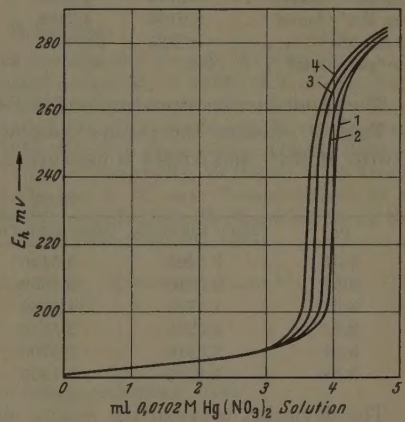

Fig. 2. Titration curves for aluminium using 0.01015 M EDTA solution (y) and 0.0102 M $Hg(NO_3)_2$ solution (z). *1* 4 ml y + n ml z; *2* 4 ml y + 0.3 ml 0.00371 M Al solution + n ml z; *3* 4 ml y + 0.7 ml 0.00371 M Al solution + n ml z; *4* 4 ml y + 1.0 ml 0.00371 M Al solution + n ml z

Table 5

ml Al solution	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
μg Al taken	10	30	50	70	100
μg Al found	9.884	30.11	49.658	70.299	100.52
Δ μg Al	—0.116	+0.11	—0.342	+0.299	+0.52
mv per 0.1 ml	37	36	36	38	35

Manganese

Results of titrating mixtures of $\sim$ 0.02 M EDTA and 0.0214 or 0.0107 M Mn^{2+} solutions with $\sim$ 0.05 M mercuric nitrate solution at p_H values of 8.51 resp. 9.51 are listed in Table 6.

Table 6

p_H 8.51					
mg Mn^{2+} taken	5.8775	4.7020	3.2265	2.3510	1.1755
mg Mn^{2+} found	5.9089	4.7290	3.2345	2.3581	1.1786
Δ mg Mn^{2+}	+0.0314	+0.027	+0.0080	+0.0071	+0.0031
mv per 0.1 ml	77	77	83	88	82
mg Mn^{2+} taken	2.9390	2.3510	1.7632	1.1755	0.5877
mg Mn^{2+} found	2.9320	2.3619	1.7682	1.1785	0.5850
Δ mg Mn^{2+}	—0.0070	+0.0109	+0.0050	0.0030	—0.0027
mv per 0.1 ml	87	89	78	84	83

Table 6 (continued)

pH 9.51					
mg Mn^{2+} taken .	5.8775	4.7020	3.5265	2.3510	1.1755
mg Mn^{2+} found .	5.9100	4.7198	3.5238	2.3492	1.1746
Δ mg Mn^{2+} . . .	+0.0325	+0.0178	—0.0027	—0.0018	—0.0009
mv per 0.1 ml . .	76	80	83	83	86

The results are confirmatory and self explanatory.

Table 7 contains the results obtained by using $\sim$ 0.02 M EDTA. 0.0107 M Mn^{2+} and 0.0244 M mercuric nitrate solutions.

Table 7

pH	Mn^{2+} taken mg	Mn^{2+} found mg	Δ mg Mn^{2+}	mv per 0.1 ml
8.51	3.5265	3.5440	+0.0175	67
8.51	2.3510	2.3659	+0.0149	64
8.51	1.1755	1.1789	+0.0034	65
9.51	3.5265	3.5510	+0.0245	67
9.51	2.3510	2.3700	+0.0190	65
9.51	1.1755	1.1855	+0.0100	65

The deviation between the results obtained by different procedures and those obtained by the present one amounts to an average of about 0.6 per cent.

Results obtained with $\sim$ 0.01 M mercuric nitrate, 0.00194 M Mn^{2+} and 0.0099 M EDTA solutions are recorded in Table 8.

Table 8

pH 9.51						
mg Mn^{2+} taken .	0.1066	0.0853	0.0639	0.0533	0.0426	0.0213
mg Mn^{2+} found .	0.1068	0.0846	0.0632	0.0536	0.0424	0.0214
Δ mg Mn^{2+} . .	+0.0002	—0.0007	—0.0007	+0.0003	—0.0002	+0.0001
mv per 0.1 ml .	44	45	43	45	44	44

These results show that by aid of the above described procedure it is possible to determine, with reasonable accuracy, amounts of manganese of the order of 20 to 100 micrograms.

The titration curves of manganese are essentially of the same shape as those obtained for aluminium indicating the successful applicability of mercuric nitrate as a back titrant for excess EDTA solutions in the previously mentioned alkaline medium, and further the quantitative reaction between EDTA and both Al^{3+} and Mn^{2+} ions with the formation of stable versenates in the same medium.

Summary

Mercuric nitrate has been successfully used for back titrating excess EDTA amounts than required for chelation with Al^{3+} or Mn^{2+} ions. This principle was the basis underlying the potentiometric determination of

small amounts of both metals in the range of 10 μg to $\sim$ 6 mg. End points are attended within 0.01 to 0.02 ml of titrant with fair accuracy and reasonable jumps ranging from 35 to 88 mv per 0.1 ml of titrant.

References

[1] Biedermann, W., and G. Schwarzenbach: Chimia **2**, 56 (1948); cf. C. A. **42**, 3694 (1948). — [2] Flaschka, H.: Chemist-Analyst **42**, 56 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 217 (1954). — [3] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 38 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 453 (1952/53). — [4] Flaschka, H., K. ter Haar and J. Bazen: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 345; cf. Z. analyt. Chem. **143**, 216 (1954).— [5] Issa, I. M., and I. F. Hewaidy: Chemist-Analyst **44**, 70 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 370 (1956). — [6] Issa, I. M., and R. M. Issa: Chemist-Analyst **44**, 99 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 56 (1957). — [7] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **159**, 410 (1957/58). — [8] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **161**, 401 (1958).

Dr. H. Khalifa, Faculty of Science, Chem. Department, Cairo University, Giza (Egypt)

Scottish Church College, Calcutta-6, India

Electro-Chromatography in the Study of Ions

By

Hari Gopal Mukerjee

With 2 Figures in the Text

(Eingegangen am 17. März 1958)

In a previous communication[6] effect of change of concentration of hydrochloric acid, a carrier electrolyte, on the change of direction of the migration of Cd ion has been described.

This paper deals with the effect of change of concentration of other carrier electrolytes such as sodium chloride, potassium chloride, ammonium chloride and potassium bromide on the change of direction of the migration of Cd ion.

It has been observed that just as with the change of concentration of hydrochloric acid, a change in the direction of the migration of Cd ion can also be brought about by a change of concentration of the above mentioned salts. It has been also observed that with 0.067 N hydrochloric acid, Cd moves towards the cathode as a simple cation; with 0.1 N hydrochloric acid, Cd remains practically at the point of start and with 0.33 N hydrochloric acid, Cd moves towards the anode as an anionic complex whereas with sodium chloride, potassium chloride, potassium bromide and ammonium chloride of 0.2 N strength, Cd moves towards the cathode and with the salts of 1 N strength, Cd moves towards the anode as an anionic complex. Again, just as with 0.5 N hydrochloric acid,

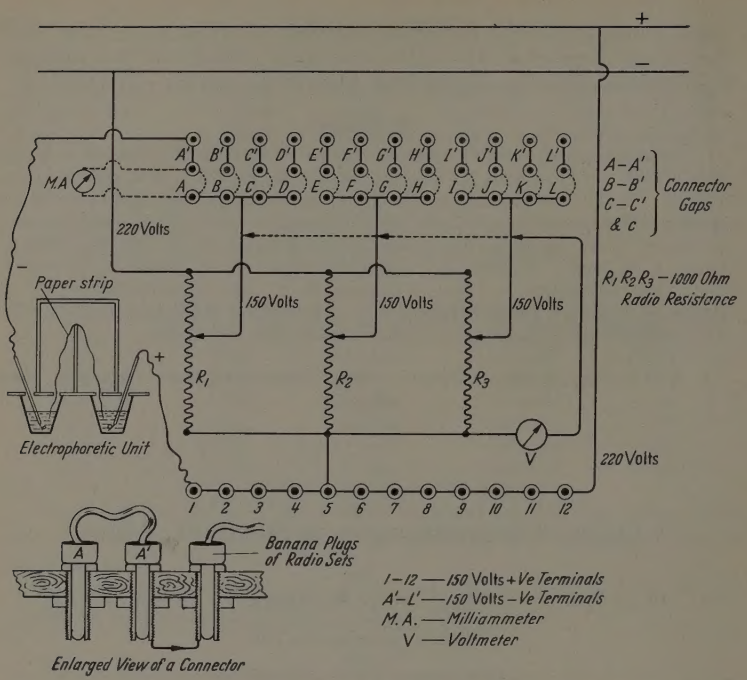

Fig. 1. Diagram of an electrophoretic set incorporating a number of DURRUM's units suitable for separations of a large number of different types of mixtures of ions

Fig. 2. Photograph of an electrophoretic set incorporating a number of DURRUM units

the experiment could not be continued as the paper could not stand high acid concentration, so also with the salt solutions of 1.5 N strength the experiment could not be continued as the paper gave way at such a high concentration.

In the case of Cu, it moves as a cation in the salt solutions of 0.4 N strength whereas with 1 N, it remains practically at the point of start. The effect of change of concentration of the electrolytes mentioned in reversing the directions of movement of Hg ions was tried but without any satisfactory results[3–5].

Apparatus and Experimental Procedure

The electrochromatographic separation of ions is widely carried out in DURRUM's set[1,2]. The process of separation of a mixture of ions usually requires a run of 6 to 10 hours. So the problem of conserving time seemed to be one of great importance and ultimately it was possible to successfully devise a set incorporating a number of DURRUM units; the voltage, current etc. in any of the units being occasionally checked with only one pair of voltmeter, ammeter. It was thus made possible to separate a large number of different types of mixtures of ions during a single run.

The construction of the set and its description may be understood from a study of the diagram (Fig. 1). A photograph of the assembly has also been given for a perspective comprehension (Fig. 2). An idea of the very small space occupied by the whole assembly may be had from the photograph.

A row of 12 equidistant holes are bored at one side of a wooden board. Twelve holders of banana plugs are inserted into these holes. The holders are all electrically connected by soldering a continuous copperwire to each of them. Another similar set of three rows of equidistant holes (12 in a row) are bored into the opposite side of the board and fitted with holders of banana plugs. Holders of the innermost row of this series are connected four at a time as shown in the diagram. The other two rows are left free for connections from above the board. Three porcelain wound resistances (R_1, R_2, R_3) of approximately 1000 Ohms each are fixed in parallel between the two series of plugholders. The extreme ends of these resistances are connected mutually and to the positive and negative terminals of a 220 Volt D. C. supply. These resistances are each tapped at a suitable length to receive a stepdown supply of about 150 Volts. These three tappings are respectively connected to the three interconnected quadruplets of plug holders of the 1st row (innermost row) of the second series as shown in the diagram. This way a ready supply of about 150 Volts is always available between any two plugs of the 1st series and the innermost row of the triple series. Small connectors with two banana plugs at two ends are used to connect between corresponding holders of the 1st and 2nd row of the second series. Individual holders of the 2nd and 3rd row of the 2nd series facing each other are connected internally.

It is hoped that this cheap device will be of great help to research workers in this line by enabling them to conduct mass operations at a very small cost. It is also hoped that it will also enable industrial laboratories to apply the methods of electrochromatography to routine analysis. This may also enable manufacturers to produce cheap sets for the large scale application of electrochromatographic methods.

Aqueous solution of Cu sulphate and Cd chloride of 0.642 g of Cu per 100 ml and 0.63 g of Cd per 100 ml and sodium chloride, potassium chloride, potassium bromide and ammonium chloride approximately of 0.1 N, 0.2 N, 0,4 N and 1 N respectively were used.

The distances in mm traversed by the ions for 5 hours' run are given below their respective names in Table 1. A negative sign indicates migration towards the cathode and no sign (positive) towards the anode and isoelectric point when the movement shown partly towards cathode and partly towards anode. Here also it has been observed that with dilution of electrolyte, the zone becomes diffused and long.

Table 1. *Distances in mm Traversed by the Ions for a 5 Hours' Run*

Cu	Cd	Carrier electrolyte
—68 to —98	—45 to —66	0.1 N sodium chloride
—40 to —57	—17 to —33	0.2 N sodium chloride
—23 to —40	— 2 to +12	0.4 N sodium chloride
— 1 to + 9	8 to 15	1 N sodium chloride
—70 to —99	—48 to —72	0.1 N potassium chloride
— 2 to +15	4 to 11	1 N potassium chloride
—72 to —90	—52 to —71	0.1 N potassium bromide
—4 to +10	2 to 10	1 N potassium bromide
—71 to —97	—48 to —72	0.1 N ammonium chloride
— 2 to +10	2 to 23	1 N ammonium chloride

Summary

Change of concentration of electrolyte such as sodium chloride, potassium chloride, ammonium chloride and potassium bromide has a marked effect on the direction of migration of Cd. A very cheap set incorporating a number of Durrum's units suitable for separation of a large number of different types of mixtures of ions has been devised.

Acknowledgment. The author is indebted to Prof. R. N. Das, Head of the Department of Chemistry, Scottish Church College, Calcutta, for giving laboratory facilities for the work.

References

[1] Block, R. J., E. L. Durrum and G. Zweig: A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis. — [2] Durrum, E. L.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 2943 (1950). — [3] Kraus, K. A., and G. W. Smith: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4329 (1950). — [4] Lederer, M.: An Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods. Amsterdam: Elsevier Publishing Co. 1955 — [5] McDonald, H. J., M. C. Urbin and M. B. Williamson: Science **112**, 227 (1950). — [6] Mukerjee, H. G.: Z. analyt. Chem. **162**, 28 (1958).

Prof. H. G. Mukerjee, 3 Lake Place, Calcutta-29, India

Fysisch Laboratorium Rijks-Universiteit, Utrecht

Zur Frage des Phosphoreinflusses auf die Calciumemission in der Flamme

Von

C. T. J. Alkemade und M. H. Voorhuis*

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. März 1958)

1. Einleitung

Die starke Depression der Calciumemission durch Zusatz von Phosphor (als Phosphorsäure oder Phosphat) an einer in die Flamme zerstäubten Ca-Lösung ist schon lange bekannt[1,2]. Dieser Depressionseffekt, der sich bei der flammenphotometrischen Konzentrationsbestimmung von phosphorhaltigen Ca-Lösungen als Störung auswirkt, ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, die die Beseitigung oder Korrektion dieser Störung beabsichtigt haben[5,8–11,16–19,22,24,25] (siehe auch[7,15]). In der letzten Zeit werden zur Eliminierung dieser Störung auch Ionenaustauscher angewendet, um bereits in der Lösung das Calcium vom Phosphor zu trennen[1,6,14,20]. Daneben werden Versuche beschrieben, um diesen Depressionseffekt zur flammenphotometrischen Bestimmung des Phosphorgehaltes[9,10] auszunützen. Diese (indirekte) Bestimmungsmethode ist deshalb besonders wertvoll, weil die Phosphoratome oder -moleküle selbst in der Flamme keine Lichtemission hervorrufen.

Die Erscheinungsform des Phosphateinflusses auf die Calciumemission ist sehr charakteristisch (siehe z. B. Abb. 1, S. 94). Bei relativ geringer P-Konzentration nimmt die Ca-Emission mit zunehmender P-Konzentration (nahezu) linear ab, um bei einem Verhältnis P : Ca = (0,5—1,0) : 1 konstant zu werden, d. h. es wird dann ein von Null verschiedenes Restniveau erreicht, wo die Ca-Emission unabhängig von der P-Konzentration ist. Graphisch dargestellt zeigt die Störungskurve also anfänglich einen fast geradlinigen Abstieg und geht in einem Knickpunkt in eine waagerechte Linie über. Von nahezu allen Untersuchern wird die Merkwürdigkeit festgestellt, daß das Atom-Verhältnis P : Ca im Knickpunkt (das sogenannte Knickverhältnis) unabhängig von der Ca-Konzentration ist. Jedoch finden einzelne Autoren (einigermaßen) verschiedene Werte für dieses Atom-Verhältnis. So liegt es nach Baker u. Johnson[5] bei 1,0:1; nach Köhnlein u. Lücke[16] sowie Mavrodineanu u. Boiteux[19] bei 0,6:1; nach Margoshes u. Vallee[18], Strasheim u. Nell[24], Pinta

* Farmaceutisch Laboratorium, Rijks-Universiteit, Utrecht.

u. Bove[20] bei 0,7:1; nach Leyton[17] sowie Tsuchikashi u. Sekido[25] bei 0,5:1. Dippel[9] fand bei niedrigen Ca-Konzentrationswerten 1,0:1, aber bei höheren Konzentrationswerten 0,7:1.

Für sehr hohe P-Konzentrationen, die in der Praxis kaum zu erwarten sind, wird wieder ein starker Anstieg der Emission beobachtet, der in einem Fall die Ca-Emission ohne Phosphor sogar bedeutend übertrifft[9,25]. Dieser Anstieg ist auf Grund der Experimente von Dippel[9] einwandfrei als Schwarzkörperstrahlung kleiner, nicht völlig verdampfter Partikelchen (P_2O_5 oder derartiges) zu deuten. Diese Emissionserhöhung hat also nichts mit dem obengenannten Depressionseffekt zu tun. Sie wird hier weiter außer acht gelassen.

Der oben beschriebene, auffällige Depressionseffekt ist typisch für die Erdalkalimetalle und wird in dieser Form z. B. bei den Alkalimetallen nicht gefunden, wo der P-Einfluß bedeutend geringer ist[9,18,25]. Ein ganz ähnlicher Effekt tritt aber auch auf, wenn Sulfat oder Dichromat einer Calciumlösung zugegeben wird[5,9]. Mit den Kurven der Aluminiumstörung auf Calcium haben die Störungskurven des Phosphats in Abb. 1 den anfänglich linearen, starken Abstieg der Ca-Emission gemeinsam (vgl. z. B.[3]). Es fehlen bei den Al-Störungskurven aber der scharfe Knickpunkt und das von Null verschiedene Restniveau (vgl. z. B. Abb. 5, S. 96).

Für die Erklärung des Phosphateinflusses auf die Ca-Emission sind das Auftreten eines Knickpunktes und die Konstanz des Knickverhältnisses ein erster Anhaltspunkt. Allgemein wird in der Literatur die Hypothese vertreten, daß die Emissionserniedrigung des Calciums durch die Bildung irgendeiner stabilen Ca—P(—O)-Verbindung verursacht wird. Durch diese Verbindung wird der Gehalt emissionsfähiger Ca-Teilchen [Ca-Atome und CaO(H)-Moleküle] in der Flamme und folglich die Ca-Emission herabgesetzt. Die Spezifität der Phosphorstörung und die Konstanz des Verhältnisses P : Ca im Knickpunkt schließen eine Erklärung auf Grund einer trivialen Zerstäuberbeeinflussung aus. Das Verhältnis P : Ca im Knickpunkt soll dann dem konstanten Verhältnis der P- und Ca-Atome in der angenommenen Verbindung entsprechen, die je nach dem jeweils festgestellten Verhältnis $Ca_2P_2O_7$ mit P : Ca = 1[5]- oder $Ca_3(PO_4)_2$ bzw. Ca_3P_2 mit P : Ca = 2:3[5,24] sein könnte.

Diese Hypothese wird weiter bestätigt durch die Untersuchungen von Baker u. Johnson[5], nach welchen nicht das H-Ion der zugegebenen Phosphorsäure, sondern das Anion für die Depressionswirkung verantwortlich ist. Auch sind hier die Versuche von Tsuchikashi u. Sekido[25] zu nennen, aus denen hervorgeht, daß die Ca-Depression nicht zu verknüpfen sei mit dem p_H-Wert oder der Viscosität der zerstäubten Lösung.

Hinsichtlich des Zustandes der angenommenen Verbindung gibt es in der Literatur zweierlei Ansichten. Einerseits wird (oft implizite) die Verbindung im *Gas*zustand gedacht und als schwer dissoziierbar und nicht emissionsfähig vorausgesetzt[15,19,21,24]. Andererseits wird der Mangel

an emissionsfähigen Ca-Teilchen in der Flamme erklärt durch die Schwerflüchtigkeit fester Ca—P-Teilchen, welche sich aus dem Ärosolpartikelchen entwickeln[18,25]. Die letzte Ansicht schließt sich der von SCHUHKNECHT u. SCHINKEL[23] vorgeschlagenen und von uns[3] weiter geprüften Hypothese über die Ca-Depression durch Aluminium an. Die hohen Schmelzpunkte (und die damit zusammenhängende Schwerflüchtigkeit) möglicher Ca—P-Verbindungen wurden von MARGOSHES u. VALLEE[18] diskutiert.

Sowohl bei der Annahme eines schwer dissoziierbaren Ca—P-Moleküls im Gaszustand als auch bei der Annahme einer besonderen Schwerflüchtigkeit der festen Ca—P-Partikelchen bleibt die Frage noch ungelöst, warum es überhaupt ein *konstantes* Restniveau gibt. Denn es ist nicht klar, warum bei Übermaß des Phosphors der Dissoziationsgrad der molekularen Ca—P-Verbindung im Gaszustand unabhängig von der zugegebenen P-Menge sein soll und warum andererseits die besondere Schwerflüchtigkeit des gebildeten Ca-Komplexes wohl bei der Phosphorstörung, aber nicht bei der Aluminiumstörung ein konstantes und von Null verschiedenes Restniveau hervorruft (vgl. Abb. 1 u. 5).

Die Restniveaustrahlung wird von den gleichen Teilchen emittiert wie auch die übliche Ca-Strahlung bei Abwesenheit des Phosphors. Dies kann geschlossen werden aus dem Befund von TSUCHIKASHI u. SEKIDO[25], daß Zugabe von Phosphor (auch im Übermaß) wohl die Strahlungsintensität der Flamme, aber nicht die spektrale Verteilung der Flammenstrahlung ändert. Auch fanden andere Autoren[19,24], daß die Phosphorstörung sich in gleicher Weise auswirkt bei CaO(H)-Molekülbanden wie bei der Ca-Atomlinie. Außerdem wird irgendein zusätzliches Molekülspektrum nicht gefunden[19,25]. Die Phosphorstörungskurve (siehe Abb. 1, S. 94) spiegelt also direkt die Änderung des freien Ca-Gehaltes in der Flamme als Funktion der zugegebenen Menge des Phosphors wider.

2. Die Versuchsbedingungen

Das benutzte Flammenphotometer (Mékerbrenner und Indirektzerstäuber) war ähnlich wie bereits beschrieben[2,4]. Die Messungen der Bandenemission des Calciums bei 620 mμ erfolgten mit einem Photovervielfacher und Röhrenvoltmeter (Philips G.M. 6015), wobei das Licht der Flamme mittels eines rotierenden Sektors periodisch unterbrochen wurde. Durch diese periodische Beleuchtung und anschließende Wechselstrommessung war der Dunkelstrom des rotempfindlichen Photovervielfachers nicht hinderlich.

Zur Herstellung der $CaCl_2$-Lösungen wurde getrocknetes Calciumcarbonat in Salzsäure gelöst, und die Lösung anschließend zur Entfernung des Kohlendioxyds verkocht. Der Phosphor wurde den Ca-Lösungen als Phosphorsäure zugegeben. Mit nur einer Ausnahme geschahen alle Messungen an einer Luft-Acetylenflamme, deren Temperatur ungefähr 2450° K betrug (vgl. [2]).

Die graphisch dargestellten experimentellen Werte sind meist Mittelwerte wiederholter Messungen. Wenn nötig sind Korrekturen für Blindwerte angebracht.

Alle Ausschläge des Meßinstruments sind mittels der auf reine Ca-Lösungen bezogenen Eichkurven in „scheinbare Ca-Konzentration" umgerechnet. Dies empfiehlt sich, da das zugegebene Phosphat im wesentlichen die Konzentration der

freien „emissionsfähigen" Ca-Teilchen in der Flamme verändert, aber nicht die Anregungsbedingungen, z. B. die Flammentemperatur, beeinflußt. Die Eichkurve ist praktisch eine durch den Koordinatenursprung gehende Gerade (vgl. Abb. 4, S. 95).

3. Die Meßergebnisse

3.1 In Abb. 1 ist die scheinbare Ca-Konzentration graphisch dargestellt worden als Funktion des atomaren Verhältnisses P : Ca in der Lösung bei Anwendung der Acetylen-Luftflamme. Die wirkliche Ca-Konzentration in der Lösung betrug 8,3 bzw. 13,3 bzw. 16,7 mÄq/l. Die Höhe der Meßstelle in der Flamme war 25 mm über den Kegeln der inneren Reaktionszone. Es wurde auch festgestellt, daß Zugabe einer organischen Substanz an der Lösung wohl die Emission erhöht, aber nicht das „Knickverhältnis" ändert.

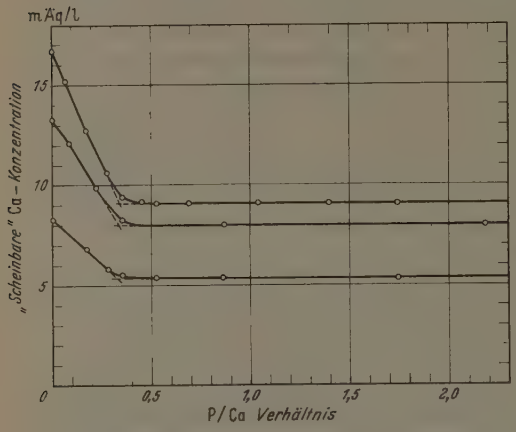

Abb. 1. „Scheinbare" Ca-Konzentration als Funktion des Atomverhältnisses P : Ca in der zerstäubten Lösung und der (wirklichen) Ca-Konzentration in der Lösung als Parameter. Meßhöhe 25 mm über den inneren Verbrennungskegeln der Acetylen-Luftflamme. — Wirkliche Ca-Konzentration = „scheinbare" Ca-Konzentration bei P : Ca = 0

3.2 In Abb. 2 ist die „scheinbare Ca-Konzentration" graphisch dargestellt worden als Funktion des Verhältnisses P : Ca in der Lösung für verschiedene Höhen der Meßstelle in der Acetylen-Luftflamme. Die wirkliche Ca-Konzentration betrug 8,3 mÄq/l (ausgezogene Kurven) bzw. 0,55 mÄq/l (gestrichelte Kurven). Es hat sich gezeigt, daß sich der Absolutwert der Ca-Emission bei gegebener Ca-Konzentration und ohne P nicht stark mit der Meßhöhe ändert.

3.3 In Abb. 3 ist die „scheinbare Ca-Konzentration" graphisch dargestellt worden als Funktion des Verhältnisses P : Ca für die Acetylen-Luft-, sowie für die Propan-Luftflamme (Temperatur ungefähr 2450° K bzw. 2150° K), bei einer gleichen Meßhöhe über den Kegeln der inneren Reaktionszone und bei einer wirklichen Ca-Konzentration in der Lösung von 8,3 mÄq/l. Es wurde derselbe Zerstäuber benutzt.

3.4 In Abb. 4 ist die Eichkurve, d. h. die (relative) Ca-Emission als Funktion der (wirklichen) Ca-Konzentration in der Lösung, ohne und mit Zugabe eines konstanten Übermaßes von 13,4 mMol/l Phosphor-

säure eingetragen. Die Höhe der Meßstelle in der Acetylen-Luftflamme beträgt 25 mm.

3.5 In Abb. 5 ist vergleichsweise die „scheinbare Ca-Konzentration" als Funktion der zugegebenen Menge des *Aluminiums* (als Al-Nitrat) dargestellt worden für zwei verschiedene Höhen der Meßstelle in der Acetylen-Luftflamme. Die wirkliche Ca-Konzentration betrug 41,7 mÄq/l. Diese Abbildung soll mit der Abb. 2 verglichen werden und ergänzt die von uns früher gemachten Beobachtungen an dem Al → Ca-Effekt[3].

3.6 Zerstäubung von Phosphorsäure allein (ohne Ca) gab bei dem Ca-Filter (sowie auch bei den K- und Na-Filtern) des benutzten Flammenphotometers nur einen geringen Ausschlag der zu vernachlässigen war. Verunreinigungen spielten also keine Rolle.

3.7 Schließlich wurde ein Versuch ausgeführt, bei dem eine reine Ca-Lösung von 25 mÄq/l (ohne P) und 0,085% Phosphorsäure (ohne Ca) mittels zweier parallel geschalteter Zerstäuber separat und gleichzeitig in dieselbe Acetylen-

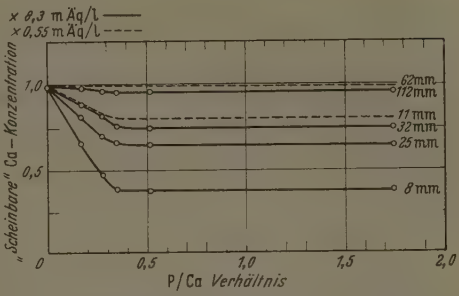

Abb. 2. „Scheinbare" Ca-Konzentration als Funktion des Atomverhältnisses P : Ca und der Meßhöhe über den inneren Verbrennungskegeln der Acetylen-Luftflamme als Parameter, für zwei verschiedene Werte der Ca-Konzentration

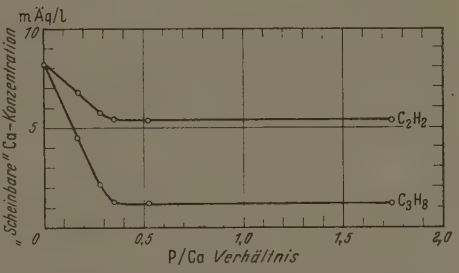

Abb. 3. „Scheinbare" Ca-Konzentration als Funktion des Atomverhältnisses P : Ca für zwei Luftflammen verschiedener Temperatur bei gleicher Meßhöhe, gleichem Zerstäuber und gleicher Ca-Konzentration

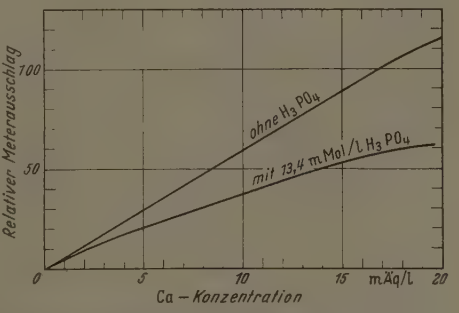

Abb. 4. Ca-Eichkurve ohne H_3PO_4-Zugabe und mit Zugabe einer konstanten Menge von Phosphorsäure (Acetylen-Luftflamme, Meßhöhe 25 mm)

Luftflamme gespeist werden konnten. Der Ertrag (d. h. Ansauggeschwindigkeit × Wirkungsgrad) beider Zerstäuber war annähernd gleich und war für jeden Zerstäuber etwas geringer als bei den unter 3.1 bis 3.6 beschriebenen Versuchen (die gesamte Luftzufuhr in die Flamme wurde ebenso groß wie früher gemacht). Der Ca-Ausschlag blieb innerhalb eines Fehlers von etwa 1% unverändert, wenn man an Stelle der Phosphorsäure reines Wasser im 2. Zerstäuber zerstäubte.

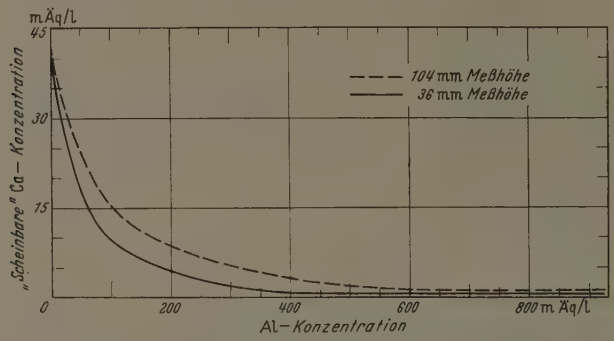

Abb. 5. „Scheinbare" Ca-Konzentration als Funktion der Al-Konzentration auf zwei Meßhöhen in der Acetylen-Luftflamme bei gleicher Ca-Konzentration in der zerstäubten Lösung

4. Diskussion der Meßergebnisse

Unsere in Abb. 1 dargestellten Meßergebnisse bestätigen die allgemein in der Literatur gefundenen Resultate, insofern die P → Ca-Störungskurve anfänglich einen fast linearen Abstieg der Ca-Emission mit zunehmendem P-Gehalt zeigt, und bei einem gewissen P/Ca-Verhältnis konstant wird. Das P/Ca-Verhältnis im Knickpunkt erweist sich auch in unseren Messungen als unabhängig von dem Ca-Gehalt in der Lösung (siehe Abb. 1 u. 2). Da der Übergang vom absteigenden Teil zum waagerechten Restniveau in der Störungskurve nicht scharf, sondern einigermaßen abgerundet erscheint, ist die Lage des Knickpunktes nicht ganz eindeutig bestimmt. Man erhält, je nachdem man extrapoliert oder den eigentlichen Anfangspunkt des waagerechten Teils als Knickpunkt ansieht, das Knickverhältnis 0,35:1 oder 0,40:1 (± 10%). Der letzte Wert ist um etwa 20% niedriger als der kleinste Wert (0,5:1), der in der Literatur angegeben ist (vgl. S. 91, 92).

Eine Deutung dieser Unstimmigkeit scheint uns voreilig, solange die Verschiedenheit der Literaturwerte selbst und die Abrundung des Knickpunktes noch nicht völlig geklärt sind.

Aus unseren Messungen geht überdies hervor, daß das Knickverhältnis auch von der Höhe der Meßstelle, von der Flammentemperatur und

von der Zugabe einer organischen Substanz unabhängig ist (siehe Abb. 2 u. 3 [S. 95] und Abschnitt 3.1).

Die Abb. 1 u. 2 und die in der Literatur veröffentlichen Messungen[5,8,11,17,24,25] zeigen, daß die Ca-Depression bei Übermaß Phosphor und bei gleichbleibender Meßhöhe prozentual ausgedrückt *größer* ist für Lösungen mit *höherer* Ca-Konzentration als mit niedrigerer Konzentration. Dementsprechend zeigt die Ca-Eichkurve, bei einer konstanten Menge des zugegebenen Phosphors, eine nach unten gebogene Form (siehe Abb. 4).

Überraschend ist die starke Abnahme der Ca-Depression durch Phosphor (bei einer gegebenen Ca-Konzentration in der Lösung) mit zunehmender Meßhöhe in der Flamme (siehe Abb. 2). Man kann die Phosphorstörung praktisch völlig ausschalten, falls man eine hinreichend große Meßhöhe wählt. Diese Ausschaltung gelingt um so besser, je kleiner die Ca-Konzentration in der Lösung ist (vgl. die durchgezogenen und die gestrichelten Kurven in Abb. 2).

Bei dem von uns benutzten Mékerbrenner und Indirektzerstäuber (laminare Flamme) ist die Meßhöhe direkt verknüpft mit der Verweilzeit der Teilchen in der Flamme. Da die Geschwindigkeit der Flammengase bei der von uns benutzten Acetylen-Luftflamme (vgl.[2]), ungefähr 10^3 cm/sec beträgt, entspricht ein Höhenunterschied von 10 mm einem Unterschied in der Verweilzeit von etwa 10^{-3} sec. Es sei bemerkt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Flammenteilchen (Ca-Atome und Moleküle, u. ä.) zu vernachlässigen ist im Vergleich mit der Steiggeschwindigkeit der Flammengase (vgl[2], S. 70).

Da sich die Temperatur in unserer Flamme nur unbedeutend mit der Höhe ändert (vgl.[2], S. 53), muß die Abnahme der P-Störung mit zunehmender Höhe in der Flamme hauptsächlich einem Zeiteffekt zugeschrieben werden. Daraus ergibt sich die wichtige Folgerung, daß *die Ca-Depression durch Phosphor nicht einem Gleichgewichtszustand entspricht.* Im Gleichgewichtszustand, der auf großer Höhe in der Flamme (= nach langer Verweilzeit) erreicht wird, verschwindet die Ca-Störung durch Phosphor ganz (vgl. Abb. 2). Die Abwesenheit einer Ca-Störung durch P, falls Calciumchlorid und Phosphorsäure separat in die Flamme gespeist werden (vgl. Abschnitt 3.7), weist darauf hin, daß die angenommene Verbindung zwischen Ca und P jedenfalls nicht in der *Gas*-Phase zustande kommt. Es ist also eine notwendige Bedingung für die Ca-Störung durch P, daß Calcium und Phosphor sich in denselben Aerosolpartikelchen zusammenfinden. Die Ca—P-Verbindung muß demnach formiert werden, bevor die Bestandteile des Aerosolpartikelchens völlig in die Dampfphase übergegangen sind.

Wir können nun die folgende Arbeitshypothese über den Mechanismus der Ca-Depression durch Phosphor machen, wobei die oben erwähnten experimentellen Resultate mit berücksichtigt sind.

Erste Phase. Vor oder bei dem Eintritt in die Flamme entwickelt sich aus jedem Aerosolpartikelchen ein (festes) Teilchen, in welchem Ca unter einem konstanten Atomverhältnis an P gebunden ist. Wenn P in Übermaß vorhanden ist, ist hierbei alles Ca an P gebunden.

Zweite Phase. Unter Einwirkung der hohen Flammentemperatur wird der etwa vorhandene überschüssige Teil des Phosphors (falls er im Übermaß vorhanden war) durch Verdampfung *sofort* abgestreift. Es bleibt dann ein (festes oder verflüssigtes) Teilchen übrig, das nur an P gebundenes Ca enthält und dessen Abmessungen somit von der Größe des Überschusses an P unabhängig sind. Die Abmessungen hängen dann wohl noch von dem Ca-Gehalt und folglich auch von der Ca-Konzentration in der Lösung ab. Falls Ca im Übermaß vorhanden ist, dürfte die analoge Voraussetzung zu machen sein, da überschüssiges Ca ebenfalls sofort verdampft.

Eine sofortige Verdampfung des überschüssigen Ca kann angenommen werden, da nach unsere Erfahrung auch sonst bei Zerstäubung einer normalen Ca-Lösung (ohne P) sofort alles Calcium in Form von Gasatomen oder Gasmolekülen in der Flamme bereitgestellt wird. Das gleiche darf auch für den (überschüssigen) Phosphor angenommen werden, da eine stabile, schwerflüchtige Phosphor-Sauerstoffverbindung nicht zu erwarten ist.

Dritte Phase. Es sei hier vorausgesetzt, daß die Anwesenheit fester (oder verflüssigter) Ca—P(—O)-Partikelchen in der Flamme nicht einem Gleichgewichtszustand entspricht. Wegen der Schwerflüchtigkeit dieser Verbindung kann angenommen werden, daß der Gleichgewichtszustand nur *allmählich* erreicht wird. Die Menge des freigegebenen Calciums wächst somit nur „langsam" mit zunehmender Höhe = Verweilzeit) in der Flamme, bis alle festen Partikelchen völlig verdampft sind. Vorausgesetzt daß nach Verdampfung die Ca—P(—O)-Moleküle *sofort* und *völlig* in freies Calcium und freien Phosphor dissoziieren, ist das Tempo der Freigabe des Calciums (und folglich auch die Zunahme der Ca-Emission mit der Höhe) nur von der Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmt. Es ist dann auch zu erwarten, daß im Endzustand, d. h. auf großer Höhe, die Depression der Ca-Emission in Übereinstimmung mit den Beobachtungen völlig aufgehoben sein wird. Die sekundlich verdampfte Menge der Ca—P-Verbindung hängt bekanntlich von der Oberfläche, Temperatur und Zahl der Ca—P-Partikelchen ab. Bei einem gegebenen Zerstäuber ist diese Zahl je Milliliter in der Flamme aber eine Konstante, wenn man annimmt, daß aus jedem Aerosolpartikelchen nur ein Ca—P-Partikelchen entsteht (vgl. die Annahme hinsichtlich der ersten Phase).

Auf Grund dieser Arbeitshypothesen können nun die folgenden experimentellen Resultate erklärt werden.

Bei Übermaß von P wird anfänglich, d. h. unten in der Flamme, alles Ca an P gebunden. Auf bestimmter Meßhöhe in der Flamme ist dann aber wieder eine gewisse Menge des Calciums durch Verdampfung freigegeben. Diese Menge hängt, wie oben gesagt, von der Oberfläche und Temperatur der einzelnen Ca—P-Partikelchen ab. Das Volumen, und sehr wahrscheinlich also auch die Oberfläche, und die Temperatur der Ca—P-Partikelchen sind aber nach der sofortigen Verdampfung des überschüssigen Phosphors unten in der Flamme unabhängig von dem ursprünglichen P-Gehalt (P im Übermaß). Dann muß auch die Ca-Emission auf bestimmter Meßhöhe und bei gegebener Ca-Konzentration in der Lösung, *un*abhängig von der P-Konzentration (im Übermaß) sein, wie der Versuch bestätigt (Restniveau).

Es sei bemerkt, daß die wahrgenommene strenge Konstanz der Ca-Emssiion im Restniveau impliziert, daß im untersuchten Konzentrationsbereich Zugabe von Phosphorsäure die Zerstäuberwirkung nicht beeinflußt.

Unsere Arbeitshypothese gestattet auch zu erklären, warum die Ca-Depression bei Übermaß des Phosphors für eine höhere Ca-Konzentration in der Lösung prozentual stärker ist als für eine niedrigere Konzentration. Bei größerer Ca-Konzentration in der Lösung (und bei Übermaß des Phosphors) sind ja die Abmessungen der Ca—P-Teilchen größer als bei niedrigerer Ca-Konzentration. Bei größeren Abmessungen eines Teilchens ist im allgemeinen das Verhältnis zwischen Oberfläche und Inhalt des Teilchens ungünstiger. Der Absolutwert der sekundlich verdampften Ca-Menge darf der Oberfläche proportional angenommen werden. Die *relative* Menge (in Prozenten) des nach einer bestimmten Verweilzeit in der Flamme freigegebenen Calciums wird somit geringer sein für Lösungen mit höherer Ca-Konzentration, da hier die Abmessungen des Ca—P-Teilchens ja größer sind. Folglich nimmt bei gegebener Meßhöhe und bei Übermaß des Phosphors die relative Menge des freigegebenen Calciums mit zunehmender Ca-Konzentration ab; die Ca-Eichkurve wird daher bei Zugabe des Phosphors die (tatsächlich beobachtete) Krümmung zeigen.

Daß die Ca-Depression durch P in einer kühleren Flamme stärker ist als in einer heißeren Flamme, läßt sich auf Grund unserer Hypothese ebenfalls erklären. In einer kühleren Flamme wird ja die sekundlich den Ca—P-Teilchen zugeführte Wärme geringer sein, folglich ist auch die sekundlich durch Verdampfung freigegebene Ca-Menge geringer. Dementsprechend ist die relative Ca-Emission bei Zugabe von Phosphor in der kühleren Flamme auch geringer, trotzdem auf gleicher Meßhöhe die Verweilzeit (wegen der geringeren Steiggeschwindigkeit; vgl.[2], S. 63) in dieser Flamme größer ist.

Daß bei getrennter Zufuhr von P und Ca in die Flamme (siehe Abschnitt 3.7) eine Depression der Ca-Emission unterbleibt, mag auf Grund unserer Hypothese ohne weiteres verständlich sein.

Wesentlicher Bestandteil unserer Arbeitshypothese ist die Annahme, daß die Höhenabhängigkeit der Ca-Depression erklärt werden soll durch eine langsame Verdampfung der Ca—P-Teilchen, und nicht etwa durch einen verzögerten Ablauf der thermischen Dissoziation der Ca—P-Moleküle in der *Gas*-Phase. Die letzte Annahme würde ja im Widerspruch stehen zu der gefundenen Abhängigkeit der *relativen* Ca-Depression von der Ca-Konzentration (bei Übermaß des Phosphors) und zu der Abwesenheit irgendeines Ca—P-Molekülspektrums, und würde überdies einen unwahrscheinlich großen Wert für die Zeitkonstante der Dissoziationsreaktion erfordern.

Es sei noch bemerkt, daß auf Grund einer rohen Schätzung verständlich gemacht werden kann, daß unter normalen Verhältnissen die vorausgesetzte Anwesenheit fester Ca—P-Teilchen in der Flamme nicht notwendigerweise mit einer *merkbaren* kontinuierlichen Temperaturstrahlung verknüpft sein dürfte.

Es läßt sich auch begreiflich machen, warum bei der Al → Ca-Störung ein von Null verschiedenes Restniveau in der Störungskurve nicht wahrgenommen wird (siehe Abschnitt 3.5), obwohl diese Störung auf dieselbe Art zu erklären ist wie die P → Ca-Störung (vgl.[3]). Wohl liegt bei relativ niedrigen Al-Konzentration auch ein Höheneffekt vor (siehe Abb. 5), der eine ähnliche Ursache haben dürfte wie bei der Ca-Störung durch P. Aber bei Übermaß des Aluminiums verschwindet dieser Effekt wieder fast völlig.

Wir glauben das abweichende Verhalten der Ca-Störung bei Zugabe von Al-Nitrat mit der Neigung des Aluminiums erklären zu können, unter dem Einfluß des Nitrations eine schwerflüchtige Aluminium-Sauerstoffverbindung zu bilden (vgl. auch[3]). Die Schwerflüchtigkeit dieses Oxyds dürfte zur Folge haben, daß das (überschüssige) Aluminiumoxyd nicht sofort in der Flamme von den Ca—P-Partikelchen abgestreift wird, wie es bei der Phosphorstörung angenommen worden ist (P-Oxyd ist gewiß eine weniger stabile Verbindung als Al-Oxyd). Die Abmessungen der festen Partikelchen, die sowohl Ca-Aluminat als auch überschüssiges Al-Oxyd enthalten, müssen deshalb mit zunehmender Al-Konzentration in der Lösung wachsen, und die Freigabe des an Aluminium gebundenen Calciums wird dementsprechend erschwert. Man kann erwarten, daß zuletzt bei hinreichend großem Übermaß des Aluminiums auch auf größerer Meßhöhe (d. h. nach längerer Verweilzeit) die Freigabe des Calciums gar nicht mehr merkbar ist. Wenn alles Calcium ursprünglich an Aluminium gebunden ist, dann bleibt die Ca-Emission auch auf größerer Meßhöhe verschwindend klein. Zunahme der Ca-Emission mit der Höhe findet darum in Übereinstimmung mit dem Experiment nur bei *mäßiger* Al-Konzentration statt (vgl. Abb. 5, S. 96).

5. Diskussion weiterer Literaturergebnisse

Aus unserer Diskussion im Abschnitt 4 geht implizite hervor, daß die Ca-Depression durch P abhängig von der Dispersionswirkung des Zerstäubers sein soll. Wenn der zerstäubte Nebel nur feinverteilte Aerosolpartikelchen enthält, ist zu erwarten, daß bei einer gegebenen Ca-Konzentration in der Lösung die Abmessungen der Ca—P(—O)-Partikelchen in der Flamme entsprechend klein sein werden. Aber dann erfolgt auch die Freigabe des Calciums relativ schneller; auch ist die Ca-Depression auf gegebener Meßhöhe geringer, als wenn grobe Teilchen in der Flamme vorhanden sind. Dies mag die Beobachtungen am „Eppendorf"-Flammenphotometer erklären, wo sich die Ca-Depression durch P geringer zeigt, wenn der Zerstäuber mit einer Sprühkammer versehen ist, die grobe Nebelteilchen ausschaltet (vgl.[13]). Diese Erklärung ist auch deshalb besonders überzeugend, weil bei Gebrauch der Sprühkammer die Flammentemperatur wegen der Zugabe von Stickstoff wahrscheinlich etwas herabgesetzt wird.

Dieser Einfluß der Zerstäuberwirkung mag auch verständlich machen, warum Strasheim u. Nell[24] keinen sytematischen Zusammenhang zwischen der Ca-Depression (durch P) und der Flammentemperatur fanden. Diese Autoren untersuchten die Ca-Depression bei drei verschiedenen Flammenphotometern und somit auch mit drei verschiedenen Zerstäubern. Es wurde merkwürdigerweise festgestellt, daß die Ca-Depression bei dem „Beckman"-Flammenphotometer (mit O_2—H_2-Flamme) größer war als bei der kühleren Acetylen-Luftflamme, wobei ein *In*direktzerstäuber benutzt wurde.

Herrmann[15] erwähnt das Vorkommen von PH_3 als Verunreinigung im Acetylen als mögliche Ursache für die Verschiedenheit der von den einzelnen Autoren gefundenen Ergebnisse hinsichtlich der Ca-Störung durch P in Acetylenflammen. Dies dürfte aber nicht zutreffen, wenn z. B. das von einem Autor gefundene Knickverhältnis sich unabhängig von der Ca-Konzentration zeigt. Denn für kleinere Ca-Konzentration würde der Einfluß eines konstanten Zusatzes von PH_3 (woraus in der Flamme Phosphorsäure gebildet werden könnte) auf das gefundene Knickverhältnis relativ größer sein als für höhere Ca-Konzentration. Nach unseren in Abschnitt 4 aufgestellten Hypothese darf man aber überhaupt keinen Effekt der PH_3-Verunreinigung erwarten, da das Entstehen der Ca-Depression wesentlich bedingt ist durch das Zusammensein von Ca und P in den Aerosolpartikelchen.

6. Schlußfolgerungen

6.1 Das relative Ausmaß der P → Ca-Störung kann verringert, gegebenenfalls bis auf Null unterdrückt werden, a) durch größere Verdünnung der phosphorhaltigen Ca-Lösung, b) durch Einstellung auf

größere Meßhöhe in der Flamme, c) durch Wahl einer heißeren Flamme, und d) durch Anwendung eines Zerstäubers mit feiner Dispersion oder Ausschaltung der gröberen Nebeltröpfchen.

6.2 Wegen des (zu erwartenden) Gleichgewichts zwischen den Ca-Atomen und Ca-Molekülen in der Flamme soll die Ca-Depression sich in gleicher Weise bei den atomaren Ca-Linien wie bei den CaO- oder CaOH-Banden auswirken (vgl. die Messungen bei[25]). Dies gilt allerdings nur, wenn man die Ca-Depression in „scheinbare Ca-Konzentration" (siehe Abschnitt 2) umrechnet. Wegen der Selbstabsorption der atomaren Ca-Linien bei größerer Ca-Konzentration, kann die Depression in Strahlungsmaß ausgedrückt auch geringer sein.

6.3 Wenn die Ca-Depression durch P ausgenutzt wird zur (indirekten) flammenphotometrischen P-Bestimmung, sei beachtet, daß die relative Ca-Depression durch P noch abhängig ist von der Ca-Konzentration in der Lösung und von der Messhöhe dividiert durch die Steiggeschwindigkeit in der Flamme. Beide Faktoren sollen also gut fixiert sein. Die Überlegungen unter 6.1 können im umgekehrten Sinn auch ausgenutzt werden zur Steigerung der Empfindlichkeit der P-Bestimmung.

6.4 Die Störung der Ca-Bestimmung durch P läßt sich auch bei einer konstanten P-Menge in Übermaß nicht durch einen vom Ca-Gehalt unabhängigen Depressionsfaktor beschreiben; die Störung äußert sich nämlich in einer Krümmung der Eichkurve (die natürlich unter Umständen auch weniger ausgesprochen sein könnte als in unserer Abb. 4).

Zusammenfassung

Nach kurzem Hinweis auf die einschlägige Literatur wird über die von uns durchgeführten Messungen mit $CaCl_2$-Lösungen unter Zugabe von Phosphorsäure berichtet. Diese Messungen betreffen u. a. die Abhängigkeit der Phosphatstörung von der Ca-Konzentration, der Meßhöhe und der Flammentemperatur. Die Störungen unterbleiben, wenn man Ca und P mittels zwei parallel geschalteter Zerstäuber, also getrennt, in die Flamme einbringt.

Auf Grund der Versuchsergebnisse wird eine Hypothese über den Mechanismus der P → Ca-Störung entwickelt. Nach dieser Hypothese wird eine Ca—P(—O)-Verbindung gebildet, *bevor* die Bestandteile der Aerosolpartikelchen völlig verdampft sind. Bei Übermaß an Phosphor ist anfänglich alles Ca an P gebunden, während der überschüssige Phosphor sofort abgestreift wird. Es bleiben schwerflüchtige Ca—P(—O)-Partikelchen übrig, deren Moleküle *allmählich* in die Dampfphase übergehen und dabei unter Freigabe des Calciums völlig dissoziieren. Am Ende, d. h. auf großer Meßhöhe in der Flamme, sind diese Partikelchen völlig verdampft und dissoziiert, und es ist in Übereinstimmung mit dem Experiment die Depression der Ca-Emission aufgehoben. Die Hypothese

gestattet auch, das Auftreten und Verhalten der sogenannten Restemission zu deuten und eine Erklärung dafür zu geben, daß bei der Al → Ca-Störung eine Restemission nicht auftritt.

Schließlich werden Folgerungen für die Praxis der flammenphotometrischen Calcium- und Phosphatbestimmung gezogen.

Herrn Dr. R. Herrmann sind wir für die Zusendung einer Übersetzung des Artikels von Tsuchikashi u. Sekido zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Adams, F., u. R. D. Rouse: Soil. Sci. **83**, 305 (1957); vgl. diese Z. **159**, 297 (1957/58). — [2] Alkemade, C. T. J.: Diss. Univ. Utrecht, 1954. — [3] Alkemade, C.T. J., u. M. E. J. Jeuken: diese Z. **158**, 401 (1957). — [4] Alkemade, C. T. J., J. Smit u. J. C. M. Verschure: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **8**, 562 (1952). — [5] Baker, G. L., and L. H. Johnson: Analyt. Chemistry **26**, 465 (1954). — [6] Beckman Technical Data, nr. DU-42-C(T), 1956. — [7] Burriel-Martí, F., u. J. Ramírez-Muñoz: Flame Photometry, Elsevier 1957. — [8] Cottenie, A.: Diss. Univ.-Gent, 1955 (holländisch). — [9] Dippel, W. A.: Diss. Univ. Princeton, 1954. — [10] Dippel, W. A., C. E. Bricker and N. H. Furman: Analyt. Chemistry **26**, 553 (1954); vgl. diese Z. **145**, 67 (1955). — [11] Fukushima, S., M. Shigemoto, I. Kato. u. K. Otozai: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 35; vgl. diese Z. **158**, 201 (1957). — [12] Gouy, M.: Ann. Chim. Phys. **18**, 5 (1879); vgl. diese Z. **19**, 328 (1880). — [13] Handbuch Flammenphotometer „Eppendorf". Hamburg 1956. — [14] Hemingway, R. G. Analyst **81**, 164 (1956); vgl. diese Z. **154**, 205 (1957). — [15] Herrmann, R.: Flammenphotometrie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. — [16] Köhnlein, J., u. K.-E. Lücke: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **57**, 114 (1952); vgl. diese Z. **140**, 42 (1953). — [17] Leyton, L.: Analyst **79**, 497 (1954); vgl. diese Z. **147**, 74 (1955). — [18] Margoshes, M., and B. L. Vallee: Analyt. Chemistry **28**, 180 (1956); vgl. diese Z. **153**, 115 (1956). — [19] Mavrodineanu, R., et H. Boiteux: L'Analyse Spectrale Quantitative par la Flamme. Paris: Masson & Cie. 1954. — [20] Pinta, M., u. C. Bove: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1788; vgl. diese Z. **158**, 459 (1957). — [21] Pungor, E., u. E. É. Zapp: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 185 (1955). — [22] Riehm, H.: diese Z. **128**, 249 (1948). — [23] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: diese Z. **143**, 321 (1954). — [24] Strasheim, A., and J. P. Nell: J. South African chem. Inst. N.S., **7**, 79 (1954); vgl. diese Z. **150**, 49 (1956). — [25] Tsuchikashi, S., and E. Sekido: J. chem. Soc. Japan **77**, 708 (1956).

Dr. C. T. J. Alkemade, Utrecht, Bijlhouwerstraat 6 (Holland)

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz und aus dem Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee G.m.b.H., Reutte/Tirol

Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen

I. Endpunktsbestimmung bei der Titration von Molybdat mit Bleilösung

Von

R. Püschel*, E. Lassner und R. Scharf**

(Eingegangen am 14. April 1958)

Über die Anwendung metallspezifischer Indicatoren, wie sie für die Endpunktsbestimmung bei komplexometrischen Titrationen[1,9] verwendet werden, hat man im Zusammenhang mit Fällungstitrationen bisher nur vereinzelt berichtet[3,5]. Ihre Verwendung bei der Titration von Molybdat, Wolframat und Vanadat mit Bleilösung ist unseres Wissens bisher noch an keiner Stelle erwähnt worden.

Die Fällungstitration von Molybdat mit Bleilösung, wobei zwecks Erkennung des Endpunktes gegen Tanninlösung getüpfelt wird, ist ein schon lange erprobtes und bewährtes Verfahren; allein die Notwendigkeit einer äußeren Indikation gestaltet die Analyse nicht nur lästig und zeitraubend, sondern kann auch die Genauigkeit der Methode beeinträchtigen.

Den Verfassern schien es daher lohnenswert, zunächst zu untersuchen, ob sich bei Fällungstitrationen mit Bleimaßlösung metallspezifische (= metallochrome) Indicatoren von Nutzen erweisen, derart, daß der erste im Überschuß zugegebene Tropfen an Bleilösung durch einen Farbwechsel angezeigt wird.

Im folgenden werden unsere Ergebnisse bei der Endpunktsbestimmung der *Molybdattitration* mit Bleimaßlösung beschrieben; die Verwendung von Metallindicatoren bei weiteren Fällungstitrationen ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Voraussetzung für die Endpunktsanzeige bei der Fällungstitration von Molybdationen mit Bleiionen ist, daß der betreffende metallspezifische Indicator bei einem p_H-Wert von etwa 6, bei welchem die quantitative Fällung am besten gelingt, freie Bleiionen anzeigt.

* Dipl.-Ing., Dr. techn. Richard Püschel, z. Zt. 509, Darlington Apts., Charleston, South Carolina, USA.

** Dipl.-Ing., Dr. techn. Erik Lassner, Reinhold Scharf, Metallwerk Plansee G.m.b.H., Reutte/Tirol, Österreich.

Aus einer ganzen Reihe zum Teil gut bekannter und untersuchter Metallindicatoren[1] wurden für die Indikation von Bleiionen in schwach saurem Medium die folgenden ausgewählt:

a) PAN [1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol][1,2]. Dieser Farbstoff bildet mit vielen Metallkationen rot gefärbte Komplexe; die Bleiverbindung ist jedoch nur sehr schwach gefärbt.

Um nun einerseits die Endpunktsanzeige schärfer zu gestalten, andererseits den Indicator auch bei der Titration jener Metallionen verwenden zu können, die nur schwache oder keine Färbung mit ihm ergeben, bedienten sich H. Flaschka u. H. Abdine[4] des Indicatorsystems Kupferkomplexonat-PAN. Von allen Metallkomplexen des PAN ist nämlich der Kupferkomplex der stabilste und am intensivsten gefärbte. Nach den genannten Autoren genügt bereits ein geringer Überschuß an Bleiionen, um im schwach sauren p_H-Bereich soviel Kupfer aus dem ÄDTA-Komplex zu verdrängen, daß PAN damit zum Ansprechen gebracht wird:

$$\underset{}{Pb^{2+}} + \underset{}{(CuY)^{2-}} + \underset{\text{Gelb}}{PAN^{2-}} \rightarrow \underset{}{(PbY)^{2-}} + \underset{\text{Rot}}{(CuPAN)}$$

Das Indicatorsystem reagiert in der Kälte träge, bei Arbeiten in der Siedehitze erfolgt der Farbumschlag aber praktisch momentan[4]. (Auch die Fällungstitration von Molybdat mit Blei erfolgt am besten bei höherer Temperatur[8].)

b) Ein weiterer metallspezifischer Indicator, der den eingangs aufgestellten Forderungen entsprechen würde, ist das Xylenolorange[6,7,10*] (3,3′-Bis[N,N′-di(carboxymethylaminomethyl]-o-kresolsulfonphthalein). Xylenolorange spricht zwar äußerst scharf auf Bleiionen an, doch zeigte sich im Verlaufe unserer Versuche, daß auch mit Molybdat ein Farbwechsel stattfindet, weshalb dieser Indicator ausscheidet.

c) Der erst kürzlich von P. Wehber[11*] beschriebene Indicator PAR [Pyridyl-(2-azo-4)-resorcin] weist in vieler Hinsicht dem PAN sehr ähnliche Eigenschaften auf. Besondere Vorzüge sind seine leichte Wasserlöslichkeit und sein im Gegensatz zu PAN direktes Ansprechen auf Bleiionen. Der optimale Indikationsbereich von PAR liegt zwischen p_H 5 und 6, so daß dieser Farbstoff ohne weiteres zur Endpunktsanzeige der in dieser Arbeit behandelten Fällungstitration geeignet zu sein schien. Die Farbe der Lösung des freien Indicators ist Gelbgrün, während Lösungen seiner Metallkomplexe rote Färbungen aufweisen. Im guten Farbkontrast am Endpunkt sehen wir einen weiteren Vorteil dieses Indicators.

---

* Für die freundliche Überlassung von Indicatormustern und Sonderdrucken sind wir Herrn Doz. Dr. R. Přibil (Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Prag) und Herrn P. Wehber (Elektrizitätswerk Wesertal GmbH., Hameln) zu herzlichem Dank verpflichtet.

Experimentelles

Endpunktsindikation mit PAN—CuÄDTA

Bei Versuchen, reine Molybdatlösungen bei p_H 6 in der Siedehitze mit Bleimaßlösung unter Zusatz von etwas Kupferkomplexonat und PAN zu titrieren, erhielten wir zunächst zufriedenstellende Ergebnisse. Im Verlaufe vieler weiterer Titrationen traten jedoch gelegentlich Schwierigkeiten auf, so daß im folgenden kurz auf einige Phänomene eingegangen werden soll.

Zu Beginn der Titration fällt das Bleimolybdat in sehr feiner Verteilung aus. Der Kolbeninhalt erscheint milchig gelblich. Die Bleilösung muß langsam, Tropfen für Tropfen, unter stetem, gutem Rühren zugegeben werden. Titriert man zu rasch, dann kommt es örtlich zu höheren Bleikonzentrationen (auch die Bildung von Bleimolybdat bedarf einer gewissen Zeit!), was zu einer vorzeitigen Verdrängung von Kupfer aus dem Komplexonat und somit zu einer Rötung des Indicators vor dem eigentlichen Endpunkt führt. Eine zu früh aufgetretene, leichte Rötung verschwindet allerdings allmählich, wenn man die heiße Titrierflüssigkeit etwas stehen läßt. Im Verlauf der Titration und vor allem bei Annäherung an den Endpunkt verfärbt sich der milchige Kolbeninhalt von anfänglich Gelb nach einem schmutzigen, rosastichigen Orange. Der Endpunkt schließlich ist jedoch sehr deutlich wahrnehmbar. Einmal tritt eine scharfe Farbänderung nach Rot auf (wobei jeglicher Gelbstich verschwindet), zum anderen ballt sich im Endpunkt das bislang feindisperse Bleimolybdat zu dichten Flocken zusammen und fällt aus, so daß die über dem ausgefallenen Niederschlag befindliche Flüssigkeit ganz klar und rot erscheint. Der Farbstoffkomplex wird vom weißen Niederschlag nicht adsorbiert.

Um den Indicator wirksam werden zu lassen, genügt es, lediglich einen einzigen Tropfen 0,01 m Kupferkomplexonatlösung zuzusetzen. Gibt man mehr davon (0,1—1 ml) *vor* Beginn der Titration zu, wird die zu titrierende Lösung während der Titration allmählich irreversibel rot. Aber auch wenn man *während* der Titration mehr Kupferkomplexonat zugibt, tritt ebenfalls schlagartig *irreversible* Rotfärbung ein. Das heißt, daß aus irgendwelchen Ursachen in der Lösung Kupferionen frei werden. Da die Kupferkomplexonatlösung durch Titrieren von Kupfer mit ÄDTA gegen PAN hergestellt worden ist, ist ein Einschleppen von freiem Kupfer mit dem Komplexonat ausgeschlossen. Eine Möglichkeit, weshalb der Indicator noch bei Bleiunterschuß rot anfärbt, wäre die, daß das in größerer Menge zugesetzte Kupferkomplexonat mit dem Bleimolybdat reagiert, wobei Kupferionen frei werden:

$$(CuY)^{2-} + PbMoO_4 \rightarrow (PbY)^{2-} + MoO_4^{2-} + Cu^{2+}$$

Die hohe Stabilität des Kupfer(II)-PAN-Komplexes scheint diese Reaktion zu fördern. Ist das Kupfer nun einmal am Indicator

gebunden, so kann es nicht mehr mit dem inzwischen gebildeten Bleikomplexonat reagieren, denn einerseits sind die Stabilitätskonstanten für Kupfer-ÄDTA und Blei-ÄDTA praktisch gleich und andererseits ist der Kupfer-PAN-Komplex, wie bereits erwähnt, äußerst stabil und zudem sehr robust. Also kommt es in einem solchen Falle zu einer Inaktivierung des Indicatorsystems PAN-CuÄDTA und der Indicator ist irreversibel rot.

Verwendet man jedoch zur Aktivierung des Indicators vor Titrationsbeginn lediglich die vorgeschriebene Menge an Kupferkomplexonat, so tritt obiger Übelstand nicht ein und man kann die Titration ohne unvorhergesehene Zwischenfälle zu Ende führen.

Schließlich gestattet die Anwendung eines kleinen Kunstgriffs, die Titration ohne leichte Verfärbung des Indicators vor dem Endpunkt und bei Annäherung an den Endpunkt durchzuführen und somit das Titrationsende schärfer zu erkennen: Man titriert ohne Zugabe von Indicator und CuÄDTA in der Siedehitze so lange mit Bleilösung, bis der Niederschlag gerade auszuflocken beginnt, die Lösung aber noch leichte milchige Trübung aufweist, und setzt erst dann etwas Kupferkomplexonat und PAN zu. Der Indicatorumschlag ist bei dieser Arbeitsweise auf Bruchteile von Tropfen Bleilösung zu erkennen. Es ist wesentlich, die Bleilösung auch zu Beginn der Titration nur tropfenweise zuzugeben. Bei zu rascher Tropfenfolge erhält man gelegentlich zu hohe Bleiverbrauche, wahrscheinlich durch Okklusion von Bleiionen im Molybdatniederschlag verursacht. Diese Variante läßt sich nur bei der Makrotitration (10 bis 100 mg Mo) anwenden. Bei geringeren Molybdänmengen bleibt der Niederschlag auch nach dem Endpunkt feindispers.

Um den p_H-Wert während der Fällung konstant zu halten, wurde versucht, in mit Essigsäure-Acetat gepufferter Lösung von p_H 6 zu titrieren. Hier war jedoch kein Endpunkt zu erkennen, es trat vielmehr stetige und allmähliche Rötung des Indicators auf, mutmaßlich auf erhöhter Löslichkeit des Bleimolybdats in Gegenwart von Acetationen beruhend. Zum Erzielen einer einwandfreien Titration genügt es aber, die zu titrierende Molybdatlösung mit einigen Tropfen sehr verdünnter Salz- oder Salpetersäure unter Verwendung von Spezialindicatorpapier auf den gewünschten p_H-Wert 6 einzustellen.

Endpunktsindikation mit PAR

Die bei der Titration gegen PAN-CuÄDTA bei Nichtbeachtung der geschilderten Vorsichtsmaßnahmen auftretenden Schwierigkeiten konnten durch Verwendung von PAR beseitigt werden. Da PAR direkt auf Bleiionen anspricht, erübrigt sich hier der Zusatz von CuÄDTA und die Gefahr unerwünschter Nebenreaktionen des überaus empfindlichen Indicatorsystems ist damit aufgehoben. Auch kann nun mit einer

größeren Titriergeschwindigkeit (1—2 Tropfen/sec) gearbeitet werden, wobei im Endpunkt ein ungemein scharfer Umschlag von Gelbgrün nach Rot erfolgt.

Jedoch auch bei dieser Arbeitsweise stört Acetat aus den vorhin geschilderten Ursachen.

Lösungen und Reagentien

0,05 m Bleinitratlösung wird durch Auflösen von Bleinitrat (p.a.) in bidest. Wasser hergestellt. Die genaue Titerstellung erfolgt durch Titration mit 0,05 m ÄDTA-Lösung gegen PAN-CuÄDTA[8].

0,005 m Bleinitratlösung wird erhalten durch entsprechendes Verdünnen obiger Maßlösung mit bidest. Wasser.

Etwa 0,05 m Molybdatlösung wird hergestellt durch Auflösen von Ammoniummolybdat (p.a.) in bidest. Wasser. Die Gehaltsermittlung wird durch Fällung des Molybdäns als Sulfid und Verglühen zum Oxyd durchgeführt. Etwa 0,005 m Molybdatlösung wird durch Verdünnen obiger Lösung erhalten.

0,01 m CuÄDTA-Lösung: Eine 0,01 m Kupfersulfatlösung wird mit ÄDTA-Lösung unter Verwendung von PAN als Indicator titriert.

PAN-Indicatorlösung: 0,1% ige, alkoholische Lösung
PAR-Indicatorlösung: 0,1% ige, wäßrige Lösung.
Verdünnte Lösungen von Salzsäure, Salpetersäure und Ammoniak.

Arbeitsvorschrift

Die molybdänhaltige Lösung wird auf ein Volumen von 50—100 ml gebracht und unter Verwendung von Spezialindicatorpapier oder eines p_H-Meters auf p_H 6 eingestellt. Man erhitzt zum Sieden.

a) Indikation mit PAN-CuÄDTA. Nach Zusatz von 1 Tropfen Kupferkomplexonatlösung und 3—5 Tropfen PAN-Indicatorlösung titriert man tropfenweise unter gutem Schwenken des Titrierkolbens (oder unter magnetischem Rühren) bis zum Farbumschlag von Gelb bzw. Orange nach Himbeerrot. Es soll nicht mehr als 1 Tropfen Bleilösung in 2—3 sec zugegeben werden. Die Temperatur soll während der Titration nicht unter 80° C sinken.

Variante bei mehr als 10 mg Mo: Die heiße Lösung wird ohne Zusatz von Indicator und CuÄDTA mit Bleilösung langsam titriert, bis der Niederschlag gerade auszuflocken beginnt. Nun gibt man CuÄDTA und Indicator zu und titriert bis zum Farbumschlag Gelb nach Rot.

b) Indikation mit PAR. Nach Zugabe von 3—5 Tropfen PAR-Lösung wird tropfenweise unter kräftigem Rühren bis zum Farbwechsel von Gelbgrün nach Rot titriert. Die Titriergeschwindigkeit soll 1—2 Tropfen Bleilösung je Sekunde nicht übersteigen. Auch hier ist für die Einhaltung der erforderlichen Temperatur zu sorgen.

Bei Verwendung von 0,005 m Bleilösung ist die Titriergeschwindigkeit herabzusetzen.

Berechnung: 1 ml 0,05 m *Pb*-Lösung = 4,798 mg Mo.

Ergebnisse

In der Tabelle ist ein Auszug der nach obigen Arbeitsvorschriften erhaltenen Resultate gegeben.

Tabelle

A. Titriermittel 0,05 m Bleilösung; Indikation mit PAN-CuÄDTA.
B. Titriermittel 0,005 m Bleilösung; Indikation mit PAN-CuÄDTA.
C. Titriermittel 0,05 m Bleilösung; Indikation mit PAR
D. Titriermittel 0,005 m Bleilösung; Indikation mit PAR

	mg Mo gegeben	mg Mo gefunden	mg Mo Differenz
A	8,3	8,1	—0,2
	16,4	16,2	—0,2
	16,6	16,6	0,0
	24,8	24,6	—0,2
	33,2	32,8	—0,4
	33,2	33,2	0,0
	49,7	50,2	+0,5
	82,9	82,9	0,0
	82,9	83,1	+0,2
B	0,83	0,85	+0,02
	1,33	1,31	—0,02
	1,66	1,64	—0,02
	1,99	2,00	+0,01
	2,49	2,47	—0,02
	3,32	3,32	0,00
C	2,4	2,5	+0,1
	4,9	4,9	0,0
	7,8	7,9	+0,1
	9,8	9,8	0,00
	13,4	13,4	0,0
	14,7	14,6	—0,1
	14,7	14,6	—0,1
	19,6	19,5	—0,1
	24,4	24,3	—0,1
	24,4	24,4	0,0
	29,0	29,3	+0,3
	39,1	38,7	—0,4
D	0,49	0,51	+0,02
	0,98	0,98	0,00
	1,47	1,46	—0,01
	1,96	1,98	+0,02
	2,45	2,46	+0,01

Die Resultate zeigen, daß im Mittel mit nicht größerem Fehler, als dem durch den letzten Tropfen bedingten zu rechnen ist. Bei kleinen Mo-Mengen ist der relative Fehler naturgemäß etwas höher als bei großen. Der absolute Fehler übersteigt im Durchschnitt bei Verwendung von 0,05 m Pb-Lösung $\pm$ 0,2 mg Mo nicht. Bei Verwendung von 0,005 m Pb-Lösung ist er mit 0,02 mg Mo begrenzt.

Störungen

1. Es wirken sämtliche Kationen störend, die mit den verwendeten Indicatoren reagieren. Hierher gehören Fe, Ni, Cu, Co, U usw. Da man

jedoch in der Praxis molybdänhaltige Proben durch einen alkalisch-oxydierenden Aufschluß in Lösung bringt, ist eine Abtrennung der meisten dieser Metalle leicht durch Filtration zu bewerkstelligen.

2. Al fällt beim p_H-Wert der Titration aus und kann ebenfalls durch Filtration abgetrennt werden.

3. Dichromat, Wolframat, Vanadat stören die Bestimmung, da sie mit Bleiionen ebenfalls Fällungen erzeugen. Vanadat zeigt außerdem sowohl mit PAN als auch mit PAR intensive Violettfärbung.

Chlorid und Sulfat stören nicht.

4. Im weiteren stören sämtliche Anionen, die das Löslichkeitsprodukt des Bleimolybdats erhöhen, wie Acetat, Tartrat, Citrat usw.

Zusammenfassung

Die Anwendung des Indicatorsystems PAN-CuÄDTA, sowie von PAR zur Endpunktsbestimmung bei der Fällungstitration von Molybdat mit Bleimaßlösung wird untersucht. Anhand von Resultaten wird gezeigt, daß die neue Arbeitsweise ausgezeichnete Ergebnisse sowohl im Makro-, als auch im Halbmikrobereich liefert. Auf Grund ihrer Einfachheit, des geringen Material- und Zeitaufwandes und der vorzüglichen Genauigkeit ist die mitgeteilte Methode — besonders bei Verwendung von PAR — allen zur Zeit bekannten volumetrischen Molybdänbestimmungen überlegen. Der absolute Fehler beträgt im Mittel $\pm$ 0,2 mg Mo bzw. $\pm$ 0,02 mg Mo je nach Stärke der verwendeten Bleimaßlösung.

Literatur

[1] Barnard, A. J. jr., W. C. Broad and H. Flaschka: Chemist-Analyst **45**, 86 (1956); **46**, 18, 46 (1957); vgl. diese Z. **160**, 143 (1958). — Vgl. auch Barnard, A. J. jr., W. C. Broad and H. Flaschka: The EDTA Titration. Nature and Methods of End Point Detection. Phillipsburg, N. J., USA: J. T. Baker Chem. Co. — [2] Cheng, K. L., and T. R. Williams, jr.: Chemist-Analyst **44**, 96 (1955); vgl. diese Z. **153**, 200 (1956). — [3] Datta, S. K.: diese Z. **149**, 270 (1956). — [4] Flaschka, H., and H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 2, 58 (1956); vgl. diese Z. **155**, 115 (1957); **156**, 357 (1957). — [5] Kobrová, M.: Chem. Listy **48**, 1167 (1954); vgl. diese Z. **147**, 311 (1955). — [6] Körbl, J., and R. Přibil: Chemist-Analyst **45**, 102 (1956); **46**, 28 (1957); vgl. diese Z. **158**, 210 (1957). — [7] Körbl, J., R. Přibil und A. Emr: Chem. Listy **50**, 1440 (1956); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957). — [8] Proske, O., H. Blumenthal u. F. Ensslin: Analyse der Metalle, Bd. 2, S. 512. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953. — [9] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke 1955. — [10] Schwarzenbach, G., u. R. Sallmann: Schweiz. Pat. 298194 (1954); U.S. Pat. 2,745,727 (1956). — [11] Wehber, P.: diese Z. **158**, 10 (1957).

Dipl.-Ing., Dr. techn. E. Lassner, Metallwerk Plansee, G.m.b.H., Reutte/Tirol (Österreich)

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Dortmund-Aplerbeck
in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Die photometrische und konduktometrische Titration von Lithium in Cyclohexanon oder Aceton

Von
H. Specker, H. Hartkamp und E. Jackwerth

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. April 1958)

Die Halogenide vieler Übergangsmetalle bilden mit Lösungen der entsprechenden Halogenwasserstoffe in Äthern und Ketonen Halogenometallsäuren, von denen einige so stabil sind, daß sie sich auch im Verteilungsgleichgewicht mit wäßrigen, halogenwasserstoffsauren Metallsalzlösungen bevorzugt bilden und damit zur extraktiven Abtrennung von Metallionen ausgenutzt werden können. Ihre Stabilität hängt, wie neuere Untersuchungen von E. Bankmann u. H. Specker[1] über das Verhalten von dreiwertigem Eisen bei der Lösungsmittelextraktion aus salzsauren und bromwasserstoffsauren wäßrigen Lösungen ergeben haben, weitgehend von der Natur der jeweiligen organischen Lösungsmittelphase ab. Dasselbe haben wir qualitativ schon früher bei der Extraktion von Metallthiocyanaten mit Diäthyläther und Tetrahydrofuran beobachtet. Der spezifische Lösungsmitteleinfluß äußert sich in der gleichen Weise auch bei den Salzen, den Halogenometallaten, von denen einige ebenfalls mit hohen Verteilungskoeffizienten extrahierbar sind. Beispielsweise lassen sich Cadmium[4], Indium[3] und Silber[5] aus Kaliumjodid enthaltenden Lösungen mit Cyclohexanon quantitativ ausschütteln und zwar bei verhältnismäßig geringen Kaliumjodidkonzentrationen, während demgegenüber die quantitative Extraktion von Metallen z. B. in der Form der freien Chlorometallsäuren gewöhnlich sehr hohe Chlorwasserstoffkonzentrationen voraussetzt. Bei diesen Verteilungsreaktionen, so etwa bei der Ausschüttelung von dreiwertigem Eisen mit Isobutylmethylketon, kann man nach W. Doll u. H. Specker[2] auch dann zu hohen Verteilungskoeffizienten und zugleich größerer Selektivität gelangen, wenn die wäßrige Phase anstelle von Chlorwasserstoff Lithiumchlorid in ausreichender Konzentration enthält. Der Verteilungsvorgang ist völlig reversibel; das in der organischen Phase enthaltene Eisen läßt sich ohne weiteres mit Wasser zurückschütteln.

Viele von den Halogenometallsäuren und ihren Salzen sind aber so empfindlich gegenüber Wasser und wäßrigen Lösungen, daß sie sich in

Verteilungsgleichgewichten praktisch nicht oder doch nur unter extremen Bedingungen in merklicher Menge bilden; sie werden von Wasser und auch von niederen aliphatischen Alkoholen rasch solvolysiert. Etwas weniger wasserempfindlich ist der gelborange gefärbte Komplex, den man bei der Extraktion von Kupfer(II)-salzen aus konzentrierten wäßrigen Lithiumchloridlösungen mit höheren Ketonen oder Tributylphosphat erhält. Die Farbe des Komplexes wird durch ein schmales, hohes

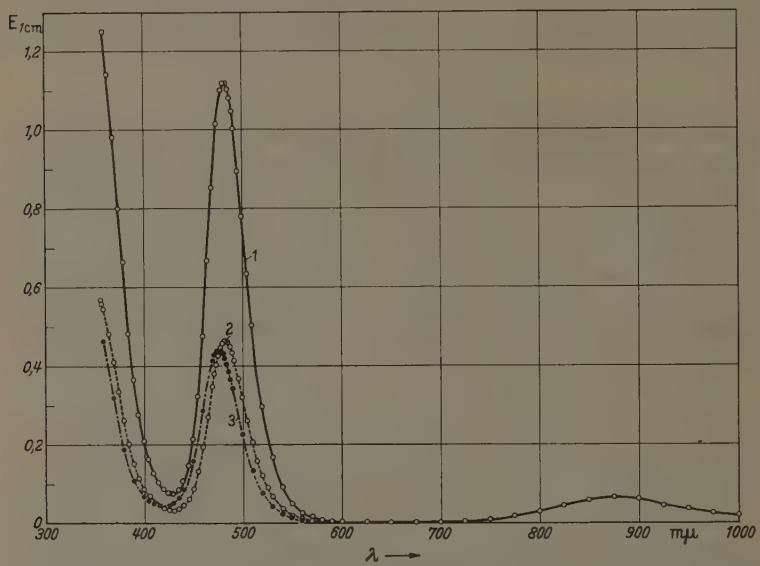

Abb. 1. Lichtabsorption des Komplexes $Li[CuCl_3] \cdot x\,(R)_2CO$. Unicam Sp 600; d = 1 cm. *1* $5 \cdot 10^{-4}$ Mol $Cu(ClO_4)_2/l + 5 \cdot 10^{-3}$ Mol LiCl/l in Aceton + Cyclohexanon (1 + 9). *2* $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $Cu(ClO_4)_2/l +$ + $5 \cdot 10^{-3}$ Mol LiCl/l in Aceton + Cyclohexanon (1 + 9). *3* $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $Cu(ClO_4)_2/l + 5 \cdot 10^{-3}$ Mol LiCl/l in Aceton

Absorptionsband im grünen Spektralbereich hervorgerufen, dessen Maximum in Aceton bei 478 mμ, in Cyclohexanon bei 484 mμ liegt (Abb. 1).

Das Jobsche Verfahren der kontinuierlichen Variation liefert für den Komplex die Molverhältnisse Li:Cu:Cl = 1:1:3 (Abb. 2 u. 3). Wahrscheinlich enthält der Komplex darüber hinaus noch Lösungsmittelmolekeln, über deren Anzahl, Bindungsart und Bindungsort aber vorerst nichts ausgesagt werden kann.

Die Zusammensetzung des Komplexes ist demnach durch die Formel $Li\,(CuCl_3) \cdot x\,(R)_2CO$ anzugeben. Unter Vernachlässigung der organischen

Komplexbestandteile läßt sich seine Bildung durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$LiCl + CuCl_2 \rightleftharpoons Li(CuCl_3) \quad (1)$$

$$3\,LiCl + Cu(ClO_4)_2 \rightleftharpoons Li(CuCl_3) + 2\,LiClO_4 \quad (2)$$

Versetzt man eine Lithiumchloridlösung in Aceton oder Cyclohexanon mit einer über das der Reaktion (2) entsprechende stöchiometrische Verhältnis hinausgehenden Menge Kupfer(II)-perchlorat, so zerfällt der orange gefärbte Komplex zugunsten der Bildung von

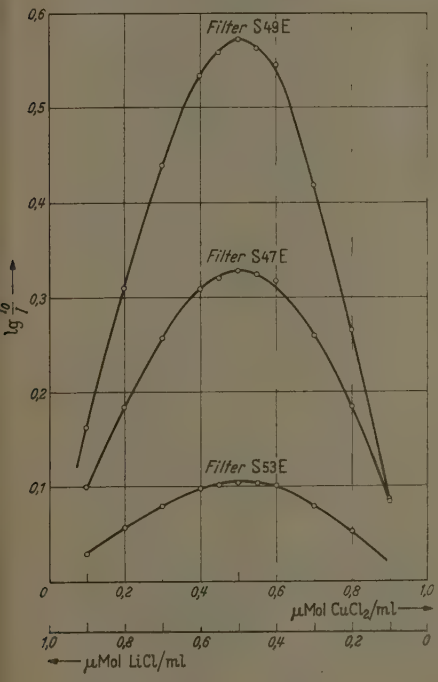

Abb. 2

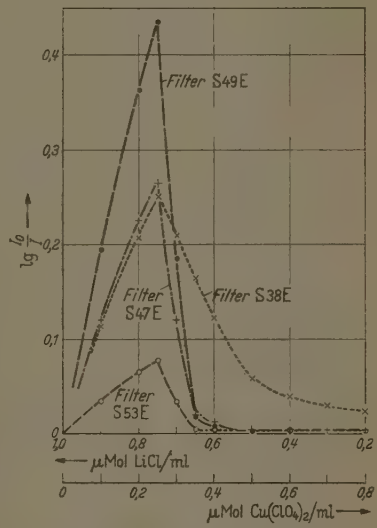

Abb. 3

Abb. 2. Bestimmung der Komplexzusammensetzung nach Job. Photometer: Elko II: $d = 1$ cm; Lösungsmittel: Cyclohexanon

Abb. 3. Bestimmung der Komplexzusammensetzung nach Job. Photometer: Elko II; Glühlampe; $d = 1{,}003$ cm; Messung gegen Cyclohexanon

Kupfer(II)- chlorid, welches in Aceton oder Cyclohexanon gelöst schwach gelbgrün gefärbt und wahrscheinlich nur äußerst schwach dissoziiert ist:

$$2\,Li(CuCl_3) + Cu(ClO_4)_2 \rightleftharpoons 3\,CuCl_2 + 2\,Li\,ClO_4 \quad (3)$$

Analoge Komplexlösungen erhält man auch mit Natrium- oder Kaliumchlorid. Diese beiden Alkalichloride sind indessen in Aceton und in

Cyclohexanon so wenig löslich, daß man merkliche Komplexkonzentrationen nur herstellen kann, indem man Lösungen von Kupferperchlorat oder Kupferchlorid längere Zeit über Natrium- bzw. Kaliumchlorid als Bodenkörper rührt. Dabei bildet sich der orangefarbene Komplex nach Maßgabe der Lösungsgeschwindigkeit [bei Lösungen von Kupfer(II)-perchlorat entsteht zunächst in der Lösung das grüngelbe Kupfer(II)-chlorid]. Die Löslichkeit beider Halogenide läßt sich durch Zusatz von Benzol zum Lösungsmittel beträchtlich vermindern, ohne daß dadurch auch das Lithiumchlorid allzu schwer löslich wird. Da das Lithium sich auf diese Weise leicht von den übrigen Alkalichloriden trennen läßt, haben wir versucht, die Reaktionen (1) und (2) zur Grundlage eines maßanalytischen Bestimmungsverfahrens für Lithiumionen zu machen. Dabei wurden zur Bestimmung der Titrationsendpunkte sowohl photometrische als auch konduktometrische Messungen benutzt. Die in Cyclohexanon gemessene Molarextinktion des Komplexes ist im Absorptionsmaximum $\varepsilon_{484} \approx 2200$ ($l \cdot Mol^{-1}\,cm^{-1}$); auf der kurzwelligen Absorptionsflanke erreicht sie erheblich höhere Werte. Die Komplexlösungen leiten den elektrischen Strom ziemlich gut; etwas weniger gut leiten Lösungen von Kupferperchlorat, während Lösungen von Lithiumchlorid und von Kupfer(II)-chlorid ein nur geringes Leitvermögen haben. Die Abb. 4 u. 5 zeigen einige typische photometrische und konduktometrische Titrationskurven. Sie lassen erkennen, daß in beiden Fällen auch bei sehr geringen Lithiumkonzentrationen — 0,28 μg Li/ml bzw. 0,07 μg Li/ml — die Endpunkte mit ausreichender Schärfe bestimmt werden können.

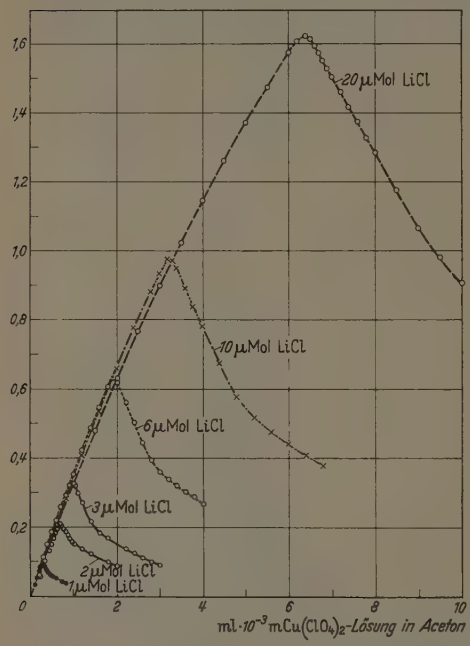

Abb. 4. Photometrische Titration von Lithium mit Kupfer(II)-perchlorat. Anfangsvolumen: ~25 ml (Cyclohexanon); Photometer: Eppendorf; Hg-Lampe; Filter 366 mμ

Bei allen diesen Titrationen wurden als Reagens Lösungen von Kupfer-(II)-perchlorat in Aceton verwendet, obwohl nach den Gleichungen (2)

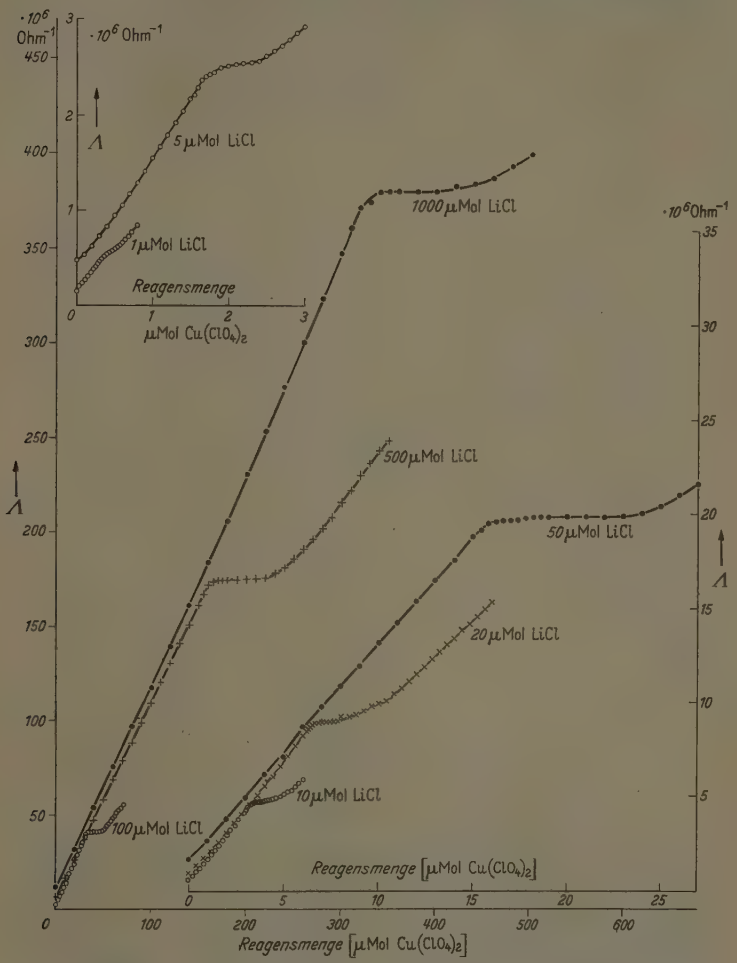

Abb. 5. Konduktometrische Titration von Lithium in Cyclohexanon mit Kupfer(II)-perchlorat. Anfangsvolumen: 100 ml; Philips-Meßbrücke GM 4249; Philips-Tauchzelle 4221/01 (Faktor 1,38)

und (3) die Anwendung von Kupfer(II)-chlorid wegen des günstigeren stöchiometrischen Verhältnisses vorteilhafter zu sein scheint. Es stellt sich aber heraus, daß Lösungen von Kupfer(II)-chlorid in Aceton oder

Cyclohexanon nicht beständig sind: schon innerhalb weniger Stunden scheiden sie beträchtliche Mengen von schwerlöslichem Kupfer(I)-chlorid aus. Etwas länger sind Kupfer(II)-nitratlösungen haltbar; am besten haben sich nach unseren bisherigen Erfahrungen Lösungen von Kupfer-(II)-perchlorat bewährt; sie sind mehrere Wochen lang titerbeständig.

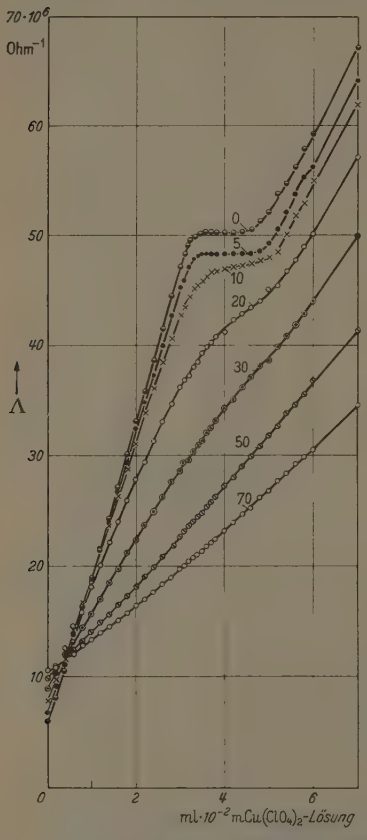

Abb. 6. Der Einfluß von Amylalkohol auf die Gestalt der konduktometrischen Titrationskurven. Philips-Meßbrücke GM 4249; Philips-Tauchzelle GM 4221/01; Anfangsvolumen: 100 ml; 100 μMol LiCl. Die an den Kurven stehenden Zahlen geben die Gehalte der Anfangslösungen an Amylalkohol in Vol-% an

Unter gewissen Bedingungen kann man zur Abtrennung des Lithiumchlorids von den übrigen Alkalichloriden auch das klassische Verfahren, die Extraktion mit Amylalkohol, benutzen, vornehmlich bei größeren Mengen von Lithiumchlorid. Im allgemeinen sollten aber die Analysenlösungen möglichst wenig Amylalkohol enthalten, weil dieser — je nach seiner Menge — die Bildung des Komplexes mehr oder minder beeinträchtigt oder sogar ganz unterdrückt, so daß die Erkennung des Endpunktes sehr schwierig oder ganz unmöglich wird (Abb. 6).

In gleicher Weise, jedoch stärker, stören Wasser und niedere Alkohole; ihr Einfluß wird mit abnehmender Kettenlänge rasch größer. Der höchstzulässige Amylalkoholgehalt der Analysenlösungen, bei dem also der Endpunkt der Titration gerade noch mit genügender Genauigkeit ermittelt werden kann, nimmt mit der zu bestimmenden Lithiumkonzentration ab. Wegen der sehr guten Löslichkeit von Lithiumchlorid in Aceton oder Cyclohexanon ist aber eine Extraktion der festen Chloride mit Alkoholen völlig überflüssig.

Eine wesentliche Verschärfung der Endpunktsanzeige findet man demgegenüber an Titrationskurven, die an benzolhaltigen Lithiumlösungen aufgenommen wurden (Abb. 7). Durch das in den Lösungen enthaltene Benzol wird die Leitfähigkeit der Reaktionsprodukte aus

Gleichung (3) stark herabgesetzt, so daß das Ende der Reaktion (2) in der konduktometrischen Titrationskurve durch ein Maximum, das Ende der Reaktion (3) durch ein Minimum angezeigt wird.

Die beiden Extremwerte sind sehr scharf ausgeprägt; sie sind beide als Titrationsendpunkte geeignet. Bei sehr kleinen Lithium- oder Benzolgehalten kommt es allerdings nicht zur Ausbildung der Minima und

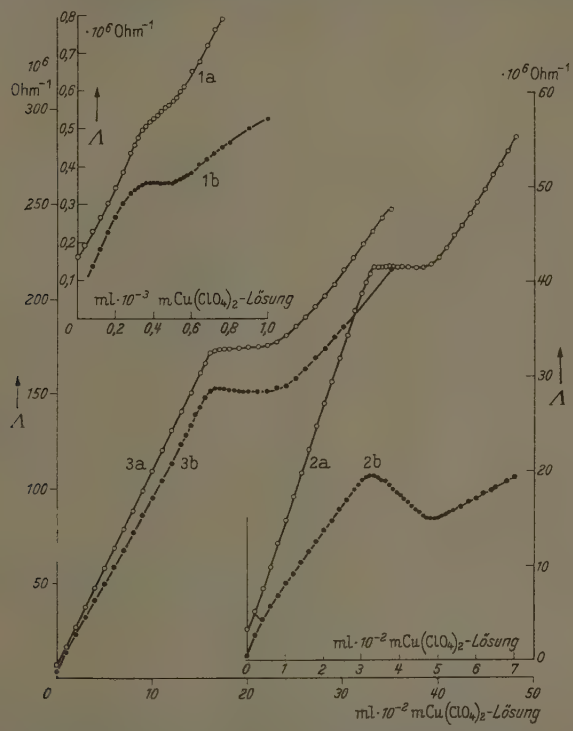

Abb. 7. Der Einfluß von Benzol auf die Gestalt der konduktometrischen Titrationskurven. Philips-Meßbrücke GM 4249; Philips-Tauchzelle GM 4221/01; Anfangsvolumen: 100 ml. *1a* 1 μMol LiCl in Cyclohexanon; *1b* 1 μMol LiCl in Cyclohexanon + Benzol (1:1); *2a* 100 μMol LiCl in Cyclohexanon; *2b* 100 μMol LiCl in Cyclohexanon + Benzol (1:1); *3a* 500 μMol LiCl in Cyclohexanon; *3b* 500 μMol LiCl in Cyclohexanon + Benzol (3:1)

Maxima; der mittlere, flacher verlaufende Teil der konduktometrischen Titrationskurven, der der Reaktion (3) entspricht, tritt aber auch in diesen Fällen viel deutlicher hervor als bei Titrationen in reinem Cyclohexanon, besonders bei sehr kleinen Lithiumkonzentrationen. Man darf deshalb annehmen, daß das hier beschriebene Bestimmungsverfahren

sich mit Hilfe der üblichen mikrochemischen Arbeitstechnik auch zur Ermittlung sehr viel kleinerer Mengen von Lithium bzw. Lithiumchlorid bis hinunter zu 10^{-8} bis 10^{-9} Mol anwenden läßt. Dies ist um so wahrscheinlicher, als in Benzol enthaltenden Lösungen die Störungen durch Natrium- und Kaliumchlorid vollständig unterdrückt werden. Schon in reinem Cyclohexanon ist der Natriumfehler, der bei der Titration von 10 μ Mol Lithiumchlorid in mit Natriumchlorid gesättigtem Lösungsmittel auftritt, vernachlässigbar klein (Abb. 8).

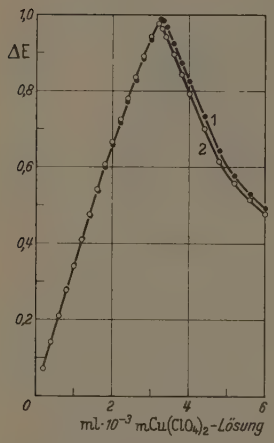

Abb. 8

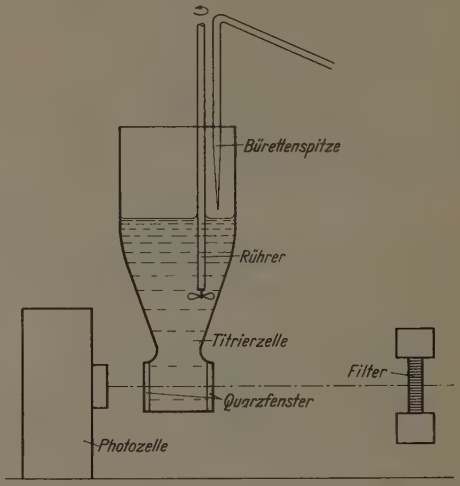

Abb. 9

Abb. 8. Photometrische Titration von Lithium in Gegenwart von Natrium. Photometer: Eppendorf; Hg-Lampe; Filter 366 mμ. *1* 10 μMol LiCl in 100 ml einer gesättigten Lösung von NaCl in Cyclohexanon; *2* 10 μMol LiCl in 100 ml Cyclohexanon

Abb. 9. Anordnung zur photometrischen Titration

Experimentelles

Die bei 120—130° C getrocknete, fein gepulverte Probe der Alkalichloride wird 1 Std mit 50 ml Aceton oder Cyclohexanon geschüttelt oder 20 min am Rückflußkühler extrahiert. Man filtriert den Rückstand durch ein trockenes Filter, wäscht einige Male mit Aceton nach und füllt die vereinigten Filtrate auf 100 ml mit Aceton im Meßkolben auf. Je nach der vorgegebenen Menge Lithium werden 5, 10 oder 25 ml in die Titrationszelle abpipettiert (siehe Abb. 9). Das Ausgangsvolumen in der Zelle ist etwa 25 ml. Unter lebhaftem Rühren gibt man portionsweise eingestellte acetonische Kupferperchloratlösung (0,01 oder 0,001 m) hinzu und trägt die gemessenen Extinktionen (Filter 366 mμ) gegen die verbrauchte Menge Kupferperchlorat auf und bestimmt durch Verlängerung der geradlinigen Kurvenäste in üblicher Weise den Endpunkt. Bei der konduktometrischen Bestimmung verfährt man in gleicher Weise. Die photometrischen Messungen wurden

mit dem Photometer Eppendorf (Hg-Lampe) (Netheler & Hinz, Hamburg), die konduktometrischen mit der Philips-Meßbrücke GM 4249 und Philips Tauchzelle GM 4221/01 (Faktor 1,38) durchgeführt. Analysenergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle. *Analysenergebnisse (photometrische Titration)*

Vorgelegte Menge			Zahl der Best.	Mittel	Standard-abweichung	Varianz
Li als LiCl in 25 ml Aceton µg	Na als NaCl mg	K als KCl mg	N	$\bar{x}$ gefunden	S	V %
69,40	0	0	10	69,42	0,397	0,57
100	100	100	12	100,04	1,49	1,49

Zusammenfassung

Lithiumchlorid bildet mit Lösungen von Kupfer(II)-salzen in Cyclohexanon, Aceton, Tetrahydrofuran oder anderen, vorwiegend carbonylhaltigen organischen Lösungsmitteln einen intensiv rotorange gefärbten Komplex mit der Zusammensetzung $Li(CuCl_3) \cdot x(R)_2CO$, dessen Lösungen den elektrischen Strom ziemlich gut leiten. Diese Reaktion wird zur photometrischen und konduktometrischen Titration von Lithium ausgenutzt, wobei als Reagens Lösungen von Kupfer(II)-perchlorat in Aceton dienen. Der Anwendungsbereich der Methode erstreckt sich bei normaler analytischer Arbeitstechnik auf Lithiummengen von etwa 10^{-2}—10^{-6} Mol Li. Die Bestimmungsgrenze läßt sich mit Hilfe mikrochemischer Methoden wahrscheinlich bis zu Gehalten von etwa 10^{-8}—10^{-9} Mol herabsetzen. Natrium- und Kaliumchlorid verursachen wegen ihrer äußerst geringen Löslichkeit in Aceton oder Cyclohexanon nur geringe Fehler, die sich durch geeignete Probevorbereitung ganz vermeiden lassen. Über die Bestimmung von Lithium in technischen Produkten wird demnächst berichtet.

Literatur

[1] Bankmann, E., u. H. Specker: diese Z. **162**, 18 (1958). — [2] Doll, W., u. H. Specker: diese Z. **161**, 354 (1958). — [3] Hartkamp, H., u. H. Specker: Angew. Chem. **68**, 678 (1956); vgl. diese Z. **157**, 357 (1957). — [4] Hartkamp, H., u. H. Specker: Naturwissenschaften **43**, 421 (1956). — [5] Specker, H., u. H. Hartkamp: Naturwissenschaften **43**, 516 (1956).

Prof. Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Institut für Spektrochemie, Marsbruchstr. 186

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Literatur. J. Mika, *Die Methoden der Mikromaßanalyse.* 2., umgearbeitete Auflage. XV, 375 Seiten mit 76 Abbildungen und 18 Tabellen. 42. Band der Reihe „Die Chemische Analyse" herausgegeben von G. Jander. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1958. Preis: geheftet 63,— DM; Ganzleinen 66,— DM.

Die nunmehr vorliegende 2. Auflage des bewährten Werkes ist gegenüber der ersten, im Jahre 1939 erschienenen Auflage[1] wesentlich erweitert worden und trägt den inzwischen erreichten Fortschritten in der Mikromaßanalyse durch Behandlung neuer Methoden (z. B. amperometrische Mikrotitration, Hochfrequenztitration) und Beschreibung neuer, erprobter Geräte Rechnung. Der Charakter und die Anlage des Buches, das ein nach didaktischen Gesichtspunkten aufgebauter „Leitfaden" und kein Handbuch sein soll, wurde beibehalten.

Das Buch zeichnet sich besonders durch kritische und zuverlässige Behandlung der Methoden und Ausführlichkeit der ausgewählten Arbeitsvorschriften aus. Die Leistungsfähigkeit, die Grenzen und Fehler der verschiedenen Methoden sind deutlich herausgestellt.

Somit dürfte sich auch die neue Auflage des Buches als ein zuverlässiger Helfer in der mikrochemischen Praxis erweisen.

[1] Vgl. diese Z. **119**, 127 (1940). R. Fresenius

A. E. Martell und M. Calvin, *Die Chemie der Metallchelatverbindungen.* Übersetzt von H. Specker. VIII, 576 Seiten mit 81 Abbildungen. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1958. Preis 47,— DM.

Die Fülle der Veröffentlichungen, welche sich mit Metallchelat-Verbindungen und deren physikalisch-chemischer Kenntnis sowie deren mannigfaltigen Anwendungen befassen, regte die Autoren an, ein Buch zu schreiben, in dem das vorhandene Wissensmaterial der Literatur gesichtet, geordnet und zu einem Lehr- und Nachschlagewerk ausgebaut wurde. Dabei ging es den Autoren vor allem darum, das Grundsätzliche der Struktur und des Verhaltens der Metallchelate darzustellen, nicht zuletzt, um dadurch zur Synthese neuer Verbindungen und weiteren Anwendungen anzuregen.

In dem vorzüglich ausgestatteten Buch werden nach einer kurzen Einführung in die allgemeine Theorie der Valenz und der Komplexbildung zunächst die chemischen und physikalischen Verfahren zum Nachweis von Chelaten und deren Stabilitätskonstanten abgehandelt. Es folgen Kapitel über die Struktur des Chelatbildners (z. B. Größe des Chelatringes, Beeinflussung der Liganden durch Substitution, Resonanzeffekt) und den Einfluß des Metallions auf die Komplexeigenschaften. In einem Kapitel über die Bindungstypen bei Chelatkomplexen werden die Methoden zu ihrer Ermittlung — wie magnetische, spektrometrische und Austauschmessungen — erläutert und die Ergebnisse für eine große Anzahl von Komplexen übersichtlich dargestellt. Es folgt dann eine ausführliche Behandlung der Raumstrukturen. Ein besonderes Kapitel ist den katalytischen Eigenschaften der Chelatverbindungen gewidmet, ein weiteres behandelt die Trennung von Metallionen mittels Ionenaustauschs und Lösungsmittelextraktion unter Anwendung von

Chelatbildnern. Schließlich wird eine übersichtliche zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Anwendungen von Chelatbildnern gebracht, wobei indes bewußt auf die Behandlung der Anwendung von Chelatbildnern bei der anorganischen Analyse der Metalle durch Fällung und durch colorimetrische Verfahren verzichtet wird. Umfangreiches Tabellenmaterial mit Stabilitätskonstanten, thermodynamischen Konstanten und Angaben über die optische Aktivität der Chelate findet sich am Schluß des Buches. Alle Daten und Angaben sind durch Literaturangaben belegt. Ein ausführliches Sach- und Autorenregister erleichtert das Auffinden von Einzeldaten in dem übersichtlich gegliederten Buch.

Besonders für Hochschule und Forschung dürfte dieses Werk von großem Nutzen sein. R. Fresenius

C. Gerthsen, *Physik. Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen.* Vierte Auflage. XV, 545 Seiten mit 647 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. Preis Ganzleinen 29,80 DM.

Das Buch ist als Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen bestimmt. Speziell soll es dem Studierenden den Übergang von der Experimentalphysik zur theoretischen Physik erleichtern. Deshalb ist das Theoretische in den Vordergrund getreten, während das mehr Anschauliche dem Vorlesungsexperiment vorbehalten bleiben soll. Zur Demonstration der formelmäßig abgeleiteten Lehrsätze dienen sehr viele außerordentlich anschauliche Skizzen. Einen verhältnismäßig großen Raum nehmen die Optik und die moderne Atomphysik ein. Die moderne Festkörperphysik und Physik der tiefsten Temperaturen sind nicht mehr ausführlich behandelt. Das Buch kann nicht nur als Arbeitsbuch für Studierende sondern auch als Nachschlagewerk für viele physikalische Probleme empfohlen werden.

Hildegard Pluskal

Gaschromatographie. S. A. Ryce und W. A. Bryce[1] beschreiben die *Verwendung einer Ionisationsröhre als Empfänger in der Gaschromatographie.* Mit Hilfe eines kleinen, justierbaren Reduzierventils wird ein Teil des aus der Säule austretenden Gasstromes in die Ionisationsröhre (RCA 1949) geleitet und von dort über eine Kühlfalle durch eine Pumpe abgesaugt. Druck und Strömungsgeschwindigkeit in der Röhre werden durch ein Reduzierventil am Röhrenausgang geregelt. Die Anwendung in der Gaschromatographie wird möglich durch die erheblichen Unterschiede in den Ionisationspotentialen zwischen dem als Trägergas verwendeten Helium (24,5 V) und den im allgemeinen gaschromatographisch zu bestimmenden organischen Verbindungen (z. B. Methan 14,5 V, Schwefelkohlenstoff 10,4 V, Benzol 9,6 V, Toluol 8,5 V). Bei Anlegen eines geeigneten Potentials (z. B. 18 V) zwischen Kathode und Gitter werden nur Verbindungen mit kleineren Ionisationspotentialen (und nicht das Trägergas) ionisiert und dann über den verstärkten Anodenstrom gemessen. — Im Bereich von 0,02 bis 1,5 mm Hg ergab sich eine lineare Proportionalität zwischen Spitzenhöhe der registrierten Banden und dem Druck. Die Strömungsmenge durch die Röhre wurde von 13% bis 0,5% der aus der Säule austretenden Gesamtmenge (38 ml/min) bei einem konstanten Druck in der Röhre von 0,7 mm variiert. Die Bandenflächen werden durch die Änderungen in der Strömungsgeschwindigkeit nicht beeinflußt, so daß angenommen werden kann, daß der Ionenstrom nur eine Funktion des Druckes in der Röhre ist. Die Größe des Gitterpotentiales ist entscheidend für die mit dieser Spannung steigenden Empfindlichkeiten der Meßanordnung. Besondere Aufmerksamkeit muß der Reinheit des Heliums gewidmet werden, da Verunreinigungen (z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe) die „Untergrundionisation" der Röhre anheben. Die Empfindlichkeit der Meßanordnung wird mit dem sogen. Empfindlichkeitsfaktor[2] S mit 32500 angegeben, dem

Werte für einen Thermistor (Wärmeleitfähigkeit) von 312 oder für eine Platindrahtzelle mit 60 gegenübergestellt sind. Das Rauschen der Null-Linie ist unter den gewählten Bedingungen (Druck in der Röhre 0,7 mm Hg, Kathodenheizstrom 2,7 mA, Gitterpotential + 15 V) zu vernachlässigen. Die Reduzierung des in die Röhre geleiteten Gasstromes auf 0,5% des Gesamtstromes ist ohne Einfluß auf die Empfindlichkeit und die Stabilität der Null-Linie. Die untere Nachweisgrenze für typische Kohlenwasserstoffe beträgt etwa $5 \cdot 10^{-11}$ Mol (3 mm² Bandenfläche). — Die beschriebene Meßanordnung vereint die Vorteile hoher Empfindlichkeit und geringer Zeitkonstanten.

[1] Canad. J. Chem. **35**, 1293—1297 (1957). Univ. Vancouver, British Columbia. — [2] Dimbat, M., P. E. Porter u. F. H. Stross: Analyt. Chemistry **28**, 290 (1956); vgl. diese Z. **154**, 36 (1957); Ryce, S. A., P. Kebarle u. W. A. Bryce: Analyt. Chemistry **29**, 1386 (1957); vgl. diese Z. **162**, 42 (1958). D. Jentzsch

Papierchromatographie. In Ergänzung früherer Arbeiten über die Chromatographie auf rotierendem Papier[1] beschreiben H. J. McDonald und L. V. McKendell[2] die *Ausführung der zweidimensionalen Chromatographie auf rotierenden Papierscheiben.* Das Prinzip der Methode wird an der Auftrennung einer wäßrigen Lösung von 2,0% Bromphenolblau, 2,5% Methylorange und 3,0% Methylrot erläutert. Zur Entwicklung dient Veronalpuffer von der Ionenstärke 0,05 und dem

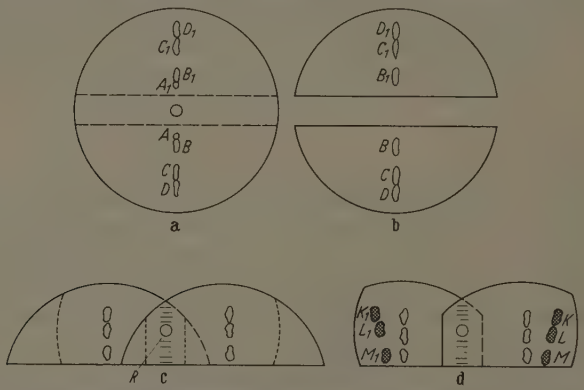

Abb. 1 a—d. Zweidimensionale Chromatographie auf rotierendem Papier nach McDonald und McKendell. *A* und A_1 sind die ursprünglich aufgetragenen Flecken des Farbstoffgemisches, *B*, *C*, *D* und B_1, C_1, D_1 sind die bei der ersten chromatographischen Trennung erhaltenen Zonen von Methylorange, Methylrot und Bromphenolblau, *K*, *L*, *M* und K_1, L_1, M_1 die entsprechenden Zonen der zweiten Trennung. *R* Loch für die Motorachse

p_H-Wert 8,7. Die günstigste Umdrehungsgeschwindigkeit liegt bei etwa 600 U/min. Die Farbstoffmischung wird 7 cm vom Mittelpunkt entfernt aufgetragen (Flecken A und A_1 in Abb. 1). Der Abstand vom Zentrum für die Lösungsmittelaufgabe (1,15 ml/min) beträgt 6 cm. Zur Entwicklung wird eine Zeit von 7 min gebraucht. Zu den Untersuchungen verwendet man Whatman-Papier Nr. 1, wobei aus Bögen (46,4 × 57,2 cm) ein Kreis (45 cm Durchmesser) ausgeschnitten wird. Nach der oben beschriebenen Entwicklung des Chromatogramms hat die Lösungsmittelfront elliptische Gestalt, wobei die Hauptachse der Ellipse parallel zur Längsachse des ursprünglichen rechteckigen Papierbogens liegt. Die Entwicklung des Chromato-

grammes in der 2. Richtung ist etwas besser, wenn die erste Auftrennung in der Richtung der Hauptachse der Ellipse liegt. Nach der ersten Auftrennung (siehe Abb. 1a) wird das Papier bei 100°C in einem Ofen getrocknet. In Richtung des Durchmessers wird durch Herausschneiden eines 4 cm breiten Streifens das Papier in zwei, fast halbkreisförmige Teile zerlegt, auf denen sich je ein Chromatogramm befindet. Die Verbindungslinie zwischen der inneren Grenze der am wenigsten gewanderten Substanz und der äußeren Grenze der am weitesten gelaufenen Komponente wird halbiert und rechtwinklig zu dieser Mitte im Abstand von 6 cm ein Loch durch das Papier gestoßen, durch das die Motorachse geführt werden kann (Abb. 1b). Zuvor werden die beiden Chromatogramme mit Klammern so zusammengeheftet, daß beim Rotieren nach dem Aufstecken auf die Motorachse die Zentrifugalkraft senkrecht zur ersten Wanderungsrichtung wirkt (Abb. 1c und 1d). Mit dieser Technik können zweidimensionale Chromatogramme in 20 min oder noch schneller hergestellt werden.

[1] McDonald, H. J., E. W. Bermes u. H. G. Shepherd jr.: Naturwissenschaften **44**, 9 (1957); vgl. diese Z. **157**, 439 (1957); Chromatographic Methods **2**, Nr. 1, 1 (1957). — [2] Naturwissenschaften **44**, 616—617 (1957). Loyola Univ., Chicago, Ill. (USA). D. Jentzsch

G. G. Blake[1] beschreibt eine *Methode zur Lokalisierung von Flecken auf Papierchromatogrammen* mit Hilfe elektrostatischer Entladung. Der Glaskolben einer in ihrer Helligkeit regelbaren Glühlampe wird mit einer leitenden Schicht bedeckt, die die in ihr entstehende, der maximalen Brennspannung proportionale elektrostatische Ladung an ein Elektroskop weitergibt. Das Chromatogramm wird zwischen zwei drahtförmigen Elektroden hindurchgezogen, wobei eine in Verbindung mit dem Elektroskop, die andere geerdet ist. Sobald zwischen die Elektroden ein leitender Fleck gerät, bewegt sich die Lamelle des Elektroskopes. Ein ähnlicher Effekt kann mit einer entsprechend geschalteten Neonröhre erreicht werden. Beim Durchlaufen von „reinem" Papier durch die Elektroden glüht die Röhre, eine leitende Zone bringt dieses Glühen, das erst wieder nach dem Vorbeilaufen des Fleckes zu sehen ist, zum Verlöschen. Das Arbeiten mit dem Elektroskop wird vom Verf. mehr empfohlen. Die elektrostatische Ladung kann ebenso aus Batterien erzeugt werden, oder nach einer weiteren Mitteilung von G. G. Blake[2] einer Elektronenröhre entnommen werden. Die eine Abtastelektrode steht dabei — z. B. bei einer Triode — in Verbindung mit dem Gitter der Röhre.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 489—491 (1957). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 492—493 (1957). Univ. Sydney (Australien). D. Jentzsch

Papierchromatographie anorganischer Ionen. A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty[1] beschreiben die Trennung zahlreicher anorganischer Ionen aus Mischungen, die bis zu 7 Ionen enthalten, *durch absteigende Papierchromatographie* mit einem Lösungsmittel aus 40 ml Aceton, 10 ml H_2O und 5 ml Salzsäure (D 1,124) in 18 Std auf 2,5 × 50 cm Streifen Whatman-Papier Nr. 1. Es werden zumeist Nitrate bzw. Chloride aufgetragen. Zahlreiche R_f-Werte sind angegeben. Mit steigender Raumtemperatur von 20/22°C auf 34/35°C steigen die R_f-Werte von Co^{2+} und Cu^{2+} deutlich, von Ni^{2+} nur wenig an und nehmen bei Pb^{2+} ab. Pb^{2+} hat bei niedriger Temperatur einen größeren R_f-Wert als Cu^{2+}, bei hoher Temperatur ist es umgekehrt. Bei Vanadat steigt der R_L-Wert (R_f-Wert der vorderen Kante des Fleckes) mit steigender Konzentration, dagegen bleibt R_T (R_f-Wert der hinteren Begrenzung) praktisch konstant.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 415—416 (1957). Jadavpur Univ. Calcutta (Indien). B. Sansoni

Chromatopolarographische Studien. *Die Pulverisierung, das Quellen und die Präparierung des Gummis für die Füllung von Säulen bei chromatopolarographischen Untersuchungen* sind von W. KEMULA und K. BUTKIEWICZ[1] ausführlich beschrieben. Am besten eignet sich ein Gummi, der aus 200 g natürlichem Gummi, 24 g Schwefel und 4,0 g Tetramethylthiuramdisulfid (als Beschleuniger) durch 60 min langes Vulkanisieren bei 151° C erhalten wird.

Die Trennung von p-Nitro-, Dinitro- und Trinitrotoluol läßt sich nach W. KEMULA und A. KRZEMIŃSKA[2] chromatopolarographisch an einer Säule aus Gummipulver auch für sehr geringe Mengen der Toluole gut durchführen. Der pulverisierte Gummi wird in n-Heptan angequollen, als mobile Phase dient 0,2 m Kaliumjodidlösung in 50%igem Methanol. Die Verteilung der Toluole im Chromatopolarogramm wird noch verbessert, wenn das Percolat Natriumsulfit enthält.

W. KEMULA, D. SYBILSKA und J. GEISLER[3] beschreiben die *quantitative chromatopolarographische Bestimmung der Mischungen von o- und p-Chlornitrobenzol bzw. von o- und p-Nitroanilin.* Die Chlornitrobenzole werden an mit Heptan angequollenem Gummipulver analysiert. Als mobile Phase dient 0,2 m Kaliumjodidlösung in 77,5%igem und mit Heptan gesättigtem Methanol. Zur Analyse von Nitroanilinen wird das Gummipulver mit Benzol angequollen und als mobile Phase 0,2 m Kaliumjodidlösung in 30%igem, mit Benzol gesättigtem Methanol verwendet. Es wird mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 4—10 ml/Std. chromatographiert. Die quantitative Analyse kann durch Polarographie der Eluierfraktionen erfolgen („polarographische Integration"), es kann aber auch der Diffusionsstrom einer Fraktion als Maß dienen, da der Diffusionsstrom der ausgewaschenen Menge proportional und ein Vergleich der Isomerengehalte auf dieser Grundlage möglich ist. Als dritte Methode der Auswertung wird angeführt, daß das Produkt aus dem Diffusionsstrom an der Spitze eines Chromatopolarogramms und der Halbwertsbreite dieser Spitze bereits ein gut genähertes Resultat liefert, wenn der Kurvenverlauf symmetrisch ist. Schließlich können auch die Werte für die einzelnen Fraktionen in Form eines Stufendiagramms, also ohne „Integration", ausgewertet werden. — 0,1—1,0 mg der Isomeren werden auf 10% genau erfaßt.

Schließlich haben W. KEMULA, K. BUTKIEWICZ, J. GEISLER und D. SYBILSKA[4] auch noch die *Trennung von Mono-, Di- und Trinitrobenzoesäure* nach der chromatopolarographischen Methode beschrieben und den hierfür optimalen p_H-Wert zu 1,7 bestimmt, bei dem sämtliche Säuren, auch o- und p-Nitrobenzoesäure, als getrennte Spitzen im Chromatopolarogramm erscheinen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 56—60 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. Warschau (Polen). — [2] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 29—35 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). — [3] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 36—49 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). — [4] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 50—55 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.).

K. CRUSE

Polarographie. *Als neue Methode zur quantitativen Auswertung von Polarogrammen* ohne Aufnahme von Eichpolarogrammen üblicher Art wird von J. T. PORTER II[1] vorgeschlagen, den Vergleich der Stufenhöhen nach der Zusatzmethode durch den Vergleich der Konstante $k_1 = i_d/c_1 = I_1 m^{2/3} t^{1/6}$ für die zu analysierende Substanz mit k_2 für die Reduktion einer Bezugssubstanz zu ersetzen. Das Verhältnis k_1/k_2 ist konstant so lange die ILKOVIČ-Gleichung gilt und so lange bei konstanter Temperatur gearbeitet wird. Wird darüber hinaus mit möglichst ähnlichen Capillaren gearbeitet, so können auch Wechsel der Capillaren vor-

genommen werden, ohne daß der Fehler das in der Polarographie übliche Maß übersteigt. Die theoretischen Grundlagen werden ausführlich angegeben und Fehlermöglichkeiten diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1638—1639 (1957). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA).

Analysatoren für die kontinuierliche polarographische Bestimmung in strömenden Flüssigkeiten und Gasen werden von J. V. A. Novák[1] beschrieben. In Ergänzung zu früheren Angaben[2] werden neue Konstruktionen von Durchflußzellen für die Polarographie angegeben, die sich z. B. für die *Ti^{III}- und Fe^{III}-Bestimmung in der Titanweißfabrikation* eignen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 15—20 (1956) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Polarogr. Inst., Akad. Wiss., Prag (ČSR). — [2] Novák, J. V. A.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, **37** (1956); vgl. diese Z. **160**, 137 (1957).

J. Krugers[1] hat einen *elektronischen Schalter für die Differentialpolarographie an der Quecksilbertropfelektrode* angegeben, durch den der nachteilige Übergangswiderstand eines rotierenden, durch einen Synchronmotor angetriebenen Commutators nach M. Ishibashi und T. Fujinaga[2] weitgehend eliminiert wird. Elektronisch lassen sich auch höhere Schaltfrequenzen verwirklichen. Kernstück des Schalters sind Transistoren (Philips OC 13), deren Verhalten und deren Abhängigkeiten eingehend erörtert werden. Der Übergangswiderstand ist dann konstant und beträgt nur 50—100 KΩ, in Sperrstellung beträgt der Widerstand 1 MΩ. Aufbau und Wirkungsweise einer Schaltung mit diesen Schaltern sind eingehend beschrieben. Auf die viel allgemeinere Verwendbarkeit solcher Schalter ist hingewiesen.

[1] Chem. Weekbl. **1957**, 672—674 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. Amsterdam (Niederlande). — [2] Bull. chem. Soc. Japan **25**, 68 (1952).

Ein Meßgefäß aus Polymethylmetacrylat für mikropolarographische Untersuchungen wird von Z. Zagórski[1] beschrieben. Es ist derart konstruiert, daß auch bei einem Lösungsvolumen von nur 0,05 ml sämtliche üblichen Manipulationen (Belüftung, Arbeiten unter Stickstoff, Verbindung zur Kalomelelektrode) durchführbar sind. Mit einer früher beschriebenen elektronischen Anordnung[2] ist auch die Kontrolle der Tropfzeit möglich. Die Polarogramme werden weder durch das Material noch durch die Konstruktion (sehr enger schmaler Raum für die Lösung) beeinflußt, wie durch Vergleichsmessungen in einer 5 ml-Zelle belegt wird. Auch für alkoholische Lösungen ist die Meßzelle verwendbar.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 91—100 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Posen. — [2] Zagórski, Z., u. S. Olszański: Przemysl chem. **11**, 693 (1955).

R. N. Adams und J. D. Voorhies[1] geben eine Anordnung an, mit der die *potentiometrische Polarographie*[2], d. h. die Aufnahme von Stromspannungskurven mit stetig veränderter Stromstärke, automatisch ausgeführt werden kann, wobei also die Stromregelung nicht mehr mit der Hand ausgeführt zu werden braucht. Kernstück der Anordnung ist ein durch einen Synchronmotor betriebenes Helipot-Potentiometer, mit dem je nach gewählter Übersetzung verschiedene Drehgeschwindigkeiten und damit verschieden schnelle Stromänderungen in der Zeiteinheit eingestellt bzw. erzeugt werden können. Gearbeitet wird bei 2 μA/min und mit einer rotierenden Platinelektrode, deren Potential gegen eine Kalomelelektrode mittels p_H-Meters stromlos gemessen wird. Da auch sehr kleine Stromstärken verwendet werden, erübrigt sich in der Regel auch die iR-Korrektur. Je nach Drehsinn des

Helipots können, von der Mittelstellung = 0 ausgehend, anodische oder kathodische Polarogramme aufgenommen werden. Sie werden über den Spannungsabfall an einem in Reihe geschalteten Widerstand registriert. Gegenelektrode bei der Elektrolyse ist eine Blei-Bleisulfatelektrode in 1 m Schwefelsäure. In Probeanalysen wird das Halbstufenpotential für die Oxydation von $2—6 \cdot 10^{-5}$ m Jodidlösung in 1 m Schwefelsäure zu 0,502 ± 0,001 V und i_d/c zu $2{,}10 \cdot 10^{-5} \pm 1{,}4\%$ erhalten, entsprechend für $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ $E_{1/2} = 0{,}453 \pm 0{,}002$ V und 0,432 ± 0,002 V für die Reduktionsstufe. An 10^{-4} m Jodidlösung in 1 m Schwefelsäure wird gezeigt, daß die Arbeitsweise mit drei Elektroden keine Verschiebung des Halbstufenpotentials erkennen läßt, wenn der Innenwiderstand der Elektrolysierstrecke auf 21000 Ohm erhöht wird.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1690—1694 (1957). Univ. Lawrence, Kan. und Princeton, N. J. (USA). — [2] Adams, R. N., C. N. Reilley u. N. H. Furman: Analyt. Chemistry **25**, 1160 (1953); vgl. diese Z. **144**, 199 (1955). K. Cruse

Die Abscheidungspotentiale von Metallionen bei der Elektrolyse in 0,4 m Kaliumcyanidlösung mit einem Gehalt von 0,2 n an Kaliumhydroxyd werden von M. Tanaka[1] nach neuen Versuchen (gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen) angegeben zu: Au — 1,00 V, Ag — 0,80 V, Hg — 0,80 V, Cd — 1,20 V, Zn — 1,50 V, Sb — 1,25 V und Cu — 1,55 V. An Elektrolysen bei konstantem Potential wird gezeigt, daß sich demnach Cd-Zn, Ag-Cd, Ag-Zn, Ag-Cu, Hg-Cu und andere gut nebeneinander elektrolytisch bestimmen lassen.

[1] Jap. Analyst **6**, 617—621 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (Japan). K. Cruse

Elektrogravitationstrennung. B. Baranowski und A. Fuliński[1] berichten über *die Theorie der sogenannten Elektrogravitationstrennung* nach G. W. Murphy[2], die z. B. in binären Elektrolytlösungen zwischen dicht benachbarten Horizontalelektroden möglich ist, wenn Unterschiede der Überführungszahlen vorliegen und sich, unterstützt durch die Elektrodenreaktionen und isotherme Diffusion, Konzentrationsänderungen herbeiführen lassen, die einer (zunächst qualitativen) Trennung gleichkommen. An Messungen in 0,01—0,05 n $CuSO_4$-Lösungen wird die Theorie insofern bestätigt, als sich der Trennfaktor der Ausgangskonzentration und der Dauer der Trennung proportional erweist, wenn die Dauer weniger als 2 Std beträgt und wenn vor allem die Elektroden so eng angeordnet sind (< 0,08 cm), daß kathodische und anodische Diffusionsschicht noch ineinanderfließen, also nicht getrennt sind.

[1] Bull. Acad. Polar. Sci., Cl. 3, **5**, 821—825 (1957). Akad. d. Wiss. (Polen). — [2] J. electrochem. Soc. **97**, 405 (1950); Murphy, G. W., u. D. Batzer: J. electrochem. Soc. **99**, 520 (1952). K. Cruse

Potentiometric. J. K. Lee, R. N. Adams und C. E. Bricker[1] bestätigten in neuen Versuchen an *Gold-, Platin- und Palladium-Indicatorenelektroden*, daß auch diese edlen Metallelektroden nicht als inerte Elektroden anzusprechen sind, wenn sie in oxydierender wäßriger Lösung verwendet werden. Verfolgt wird die Potentialänderung mit der Zeit unmittelbar nach der kathodischen Polarisation, die in überraschend guter Übereinstimmung steht mit entsprechenden Kurven bei anodischer Oxydation. Charakteristische Stufen der aufgenommenen Kurven lassen sich gut auf aus der Literatur bekannte Potentiale für Oxyd- bzw. Hydroxydbildung zurückführen. Die Messungen sind vorwiegend in äquimolarer Ce^{IV}/Ce^{III}- und MnO_4^-/Mn^{2+}-Lösung in 1 n Schwefelsäure ausgeführt worden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 321—328 (1957). Univ. Princeton, N. J. (USA). K. Cruse

Hochfrequenztitrationen. T. KIKUCHI, A. YAMADA und K. NAKANO[1] berichten über Hochfrequenztitrationen, bei denen *Zinklösungen mit Natriumhydrogensulfidlösung* titriert wurden. Gemessen wird mit einem Gerät nach F. W. JENSEN, G. M. WATSON u. L. G. VELA[2]. Die Titrationskurven sind durch zwei Knickpunkte gekennzeichnet (ZnS-Bildung und H_2S-Entwicklung), deren Beeinflussung durch einen Schwefelsäuregehalt bis zu 0,25n untersucht wird. Der Fehler ist mit dem Fehler bei Titration mit Ferrocyanidlösung vergleichbar.

[1] Jap. Analyst **6**, 658—661 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Gov. Chem. Ind., Tokyo und Rikkyo Univ. (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 1327 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952). K. CRUSE

Das Prinzip sowie Vor- und Nachteile der coulometrischen Titration werden in einem umfassenden Übersichtsreferat von K. TROBISCH[1] erörtert. Die verschiedenen Methoden, auch die automatische Titration und eine Fülle von Anwendungsbeispielen (Redox-, Fällungs-, Komplexbildungs- und acidimetrische Titrationen) werden unter Heranziehung von 76 Literaturzitaten behandelt bzw. tabellarisch zusammengestellt.

[1] Chem. Techn. **9**, 649—654 (1957). T. H. Dresden. K. CRUSE

Über die Grundlagen der Isotopenverdünnungsmethoden referiert CH. ROSENBLUM[1] in einem Sammelreferat (65 Literaturzitate). Verf. beschreibt u. a. das Verfahren der normalen Isotopenverdünnung, der mehrfachen Isotopenverdünnung und der „umgekehrten" Isotopenverdünnung.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1740—1744 (1957). Merck, Sharp & Dohme Res. Labs., Rahway, N. J. (USA). H. WUNDERLICH

Die Herstellung und Analyse von Verbindungen, die radioaktive Atome im Molekül enthalten, bespricht J. R. CATCH[1] in einer zusammenfassenden Arbeit (50 jüngste Literaturzitate). Der Verfasser geht besonders auf die Kriterien ein, an denen radiochemische Reinheit der Verbindungen erkannt werden kann. Die Möglichkeiten der falschen Ausdeutung von Analysen mit Zählgeräten an indizierten Verbindungen bilden einen weiteren Teil der Arbeit. Der Verfasser weist auch darauf hin, daß der Isotopeneffekt bei Verbindungen, die an verschiedenen Stellen im Molekül das radioaktive Atom enthalten, zu unterschiedlicher Reaktionsweise führen kann.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1726—1730 (1957). Radiochem. Center, Amerham, Buckinghamshire (England). KLAUS BRODERSEN

Eine Apparatur zur kontinuierlichen Messung der Radioaktivität von Kohlenstoff-14 und Schwefel-35 in wäßrigem Medium, *die zur Kontrolle chromatographischer Eluate* benutzt werden kann, beschreiben E. SCHRAM und R. LOMBAERT[1]. Die geringe emittierte Energie der β-Strahler erlaubt nur die Verwendung einer Schichtdicke der Lösung von 0,3 mm. Durch in Plexiglas eingefräste Kanäle wird diese Schichtdicke erreicht. Der Plexiglasteil wird auf beiden Seiten von fluorescierenden Folien abgeschlossen (geliefert von Nuclear Enterprises Ltd., Winnipeg, Canada), deren Strahlung auf die Photokathoden von je einem Photomultiplier EMI 6260 B fällt. Die Größe dieser zylinderförmigen Meßzelle ist 65 mm Durchmesser und 25 mm Höhe. 2 Vorverstärker MBLE, PN 240/c vervollständigen die Meßanordnung. Die beiden verwendeten Verstärker (IDL, Typ 652) haben große Bandbreite, weiterhin wird ein logarithmischer Integrator (MBLE) benutzt. — Die Fließgeschwindigkeit der Lösung beträgt 20 ml/Std. Eine störende Diffusion in der Meßzelle, die den

Trenneffekt verkleinern würde, konnte nicht beobachtet werden. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird mit der chromatographischen Untersuchung an Dowex-50 von Taurin-S 35 illustriert und das registrierte Chromatogramm mit dem nach S. Moore und W. H. Stein[2] erhaltenen verglichen. Die Auswertung der chromatographischen Banden zeigt, daß die Spitzenhöhen der Radioaktivität von einigen Millimikrocurie äquivalent sind. Die beschriebene Methode hat die Vorteile, empfindlich, automatisch und ohne Veränderung der Meßlösung zu arbeiten. Letzteres erlaubt das Studium einer Substanz unter verschiedenen Bedingungen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 417—422 (1957). Univ. Brüssel (Belgien). — [2] J. biol. Chemistry **211**, 907 (1954); vgl. diese Z. **148**, 305 (1955/56); **151**, 73, 76 (1956) und die dort angegebene Literatur. D. Jentzsch

Komplexometrische Titrationen (Chelatometrie). J. Vřešťál, J. Havíř J. Brandštetr und S. Kotrlý[1] haben zahlreiche Stoffe in bezug auf ihre Eignung als *Urtitersubstanzen zur Einstellung von ÄDTA-Maßlösungen* untersucht. Die Stoffe sind eingeteilt in Metalle, Metalloxyde, wasserfreie und kristallwasserhaltige anorganische Salze, organische Komplexverbindungen und Dinatriumäthylendiamintetraacetat. Neben bekannten Urtitersubstanzen sind neu untersucht worden Nickel, Bleioxyd, Dipyridinocadmiumrhodanid, Cadmiumanthranilat, Cadmiumammoniumsulfat, Magnesiumammoniumsulfat, Bleichlorid und Bleinitrat. Von allen geprüften Stoffen entspricht *Bleichlorid* am besten den Anforderungen, die an eine Urtitersubstanz zu stellen sind. Es hat ein hohes Äquivalentgewicht, ist durch Umkristallisieren aus Wasser leicht von etwaigen Verunreinigungen zu befreien, die Kristalle enthalten nach dem Waschen mit Alkohol und Äther nur Spuren Feuchtigkeit, von denen sie durch Trocknen bei 180°C befreit werden. Etwas höhere Temperatur ist nicht schädlich. Blei gibt bei der komplexometrischen Titration mit den üblichen Metallindicatoren sehr scharfe Farbumschläge, mit Xylenolorange als Indicator können auch noch sehr verdünnte (z. B. 0,005 m) ÄDTA-Lösungen genau eingestellt werden. Beim Aufbewahren im Pulverglas nehmen die Kristalle etwa 0,03% Feuchtigkeit auf. Wenn es auf große Genauigkeit ankommt, soll man das Präparat unmittelbar vor der Titerstellung neu trocknen. — Im Original sind alle untersuchten Stoffe genau beschrieben, die Ergebnisse der statistischen Auswertung der Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt.

[1] Chem. Listy **51**, 2023—2031 (1957) [Tschechisch]. Militärtechn. Akad. Brno (Brünn) (ČSR.). A. Kurtenacker

Über die Verwendung von Eriochromcyanin als Indicator in der Chelatometrie berichtet C. Manoliu[1]. Der Farbstoff gibt bekanntlich mit Al, Ti, Fe^{III} und Cu^{II} intensiv violett gefärbte Komplexe, von denen die Komplexe von Al und Ti gegenüber ÄDTA beständig sind, während die Fe^{III}- und Cu^{II}-Komplexe mit ÄDTA einen Farbumschlag geben[2]. Die letzten Metalle können also ebenso wie Mg, das sich ähnlich verhält, mit Eriochromcyanin als Indicator komplexometrisch bestimmt werden. — *Bestimmung von Magnesium.* Die Mg-Lösung wird zu einer titrierten ÄDTA-Lösung gegeben, die mit Ammoniak stark alkalisch gemacht worden ist und 1 ml Indicatorlösung in 100 ml enthält (0,1 g Eriochromcyanin wird in 1 ml Eisessig gelöst und die Lösung mit Wasser auf 100 ml verdünnt). Der Farbumschlag von Gelbgrün nach Orange ist deutlich (Fehler $< 1\%$). 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung entspricht 1,216 mg Mg. In Gegenwart von Ca ergibt die vorstehende Titration die Summe Ca + Mg. Calcium allein kann wie üblich mit Murexid als Indicator bestimmt werden. — *Bestimmung von Kupfer.* Man versetzt die schwach saure Cu^{II}-Lösung vorsichtig mit Ammoniakpufferlösung (10 g NH_4Cl und 70 ml 25%iges Ammoniak auf 1 Liter), bis sich der anfangs gebildete $Cu(OH)_2$-Nieder-

schlag wieder gelöst hat, gibt Indicatorlösung bis zur Violettfärbung hinzu und titriert mit ÄDTA-Lösung bis zur Hellgrünfärbung (1—3 Tropfen vor dem Umschlagspunkt ist die Lösung olivgrün). 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung entspricht 3,177 mg Cu; der Fehler beträgt $< 1\%$. Auf analoge Weise wird *Eisen* bestimmt, wobei sehr gute Ergebnisse erhalten werden.

[1] Revista Chim. (Bucureşti) **8**, 716—718 (1957) [Rumänisch]. Fac. Farmac., Cluj (Rumänien). — [2] Berger, W., u. H. Elvers: diese Z. **154**, 114 (1957).

O. Pollak v. Emhofen

Über die Anwendbarkeit von Chromazurol S als Indicator bei komplexometrischen Titrationen haben M. Malát und M. Tenorová[1] im Zusammenhang mit Arbeiten anderer Autoren[2] Untersuchungen angestellt, die zeigen, daß viele Metalle mit Chromazurol S rotviolette bis violette Komplexe geben. Außer den bereits bekannten Metallen[2] können aber nur noch *Thorium*, (wenig selektiv), *Nickel*, *Cer*, *Lanthan* und vielleicht weitere *Seltene Erden* verläßlich titriert werden. — *Bestimmung von Thorium.* Man säuert 100 ml der 2—220 mg Th enthaltenden Lösung mit Salpetersäure schwach an und fügt 8 Tropfen 0,1%iger wäßriger Chromazurol S-Lösung zu. Wenn die Lösung noch rein violett gefärbt sein sollte, setzt man weitere Salpetersäure bis zum Auftreten der rotvioletten Farbe zu (p_H 1—2) und titriert dann mit 0,01 m bis 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Zwiebelgelb. Unmittelbar vor dem Titrationsende tritt vorübergehend Rotfärbung auf. Alkalien, Erdalkalien, Ag, Tl^{I}, Mn, Zn, Cd, Cl^- stören nicht. Co, Cr, U in größeren Konzentrationen stören durch ihre Eigenfärbungen. Ni, Ga, In und Hg^{II} werden teilweise mittitriert. Die Störungen durch Hg^{II} und Fe^{III} können durch Reduktion mit Ascorbinsäure beseitigt werden. Sulfat verhindert die Bildung des Farbkomplexes, NO_3^-, ClO_4^- stören in 100fachem Überschuß. — *Bestimmung von Nickel, Cer, Lanthan.* Man versetzt 100 ml der zu untersuchenden Lösung, die 3—24 mg Ni oder höchstens 75 mg Ce bzw. 85 mg La enthalten, mit 6—8 Tr. Indicatorlösung und dann mit Ammoniak bis zur Violettfärbung. Nach Zugabe von 1—2 ml Pyridin titriert man mit ÄDTA-Lösung bis die blauviolette Farbe über Hellgrün im Äquivalenzpunkt in Gelb übergeht. Erdalkalien, Mg und Seltene Erden werden mittitriert.

[1] Chem. Listy **51**, 2135—2137 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [2] Theis, M.: diese Z. **144**, 106, 193, 275 (1955); A. Musil und M. Theis: diese Z. **144**, 351, 427 (1955).

A. Kurtenacker

Über Versuche zur potentiometrischen Titration von Salzen in differenzierenden Lösungsmitteln berichten N. A. Izmajlov und Je. I. Vajl (unter Mitarbeit von A. Kudelja und A. Mirnaja)[1] *am Beispiel der argentometrischen Titration von Salzgemischen.* Als differenzierende Lösungsmittel werden sorgfältig gereinigte Präparate von Aceton und Acetonitril verwendet. Titriert werden Gemische von Bromiden, Jodiden (Chloriden, Sulfiden) mit jeweils nur einem Anion, aber 2 oder 3 Kationen. Als Kationen finden H (also Säuren), anorganische Kationen (Na, K, Li) sowie organische Kationen (Tetramethylammonium, Tetraäthylammonium, Monomethylammonium) Anwendung. Als Indicatorelektrode dient AgBr oder AgJ (oder Ag_2S), als Vergleichselektrode AgCl. Titriert wird in beiden Lösungsmitteln mit $AgNO_3$ (gelöst in Aceton bzw. Acetonitril). Insgesamt wurden 19 Gemische titriert, wobei es sich ergab, daß Halogenwasserstoffsäure im Gemisch mit dem Salz desselben Halogens ohne weiteres getrennt titriert werden kann, da Salz und Säure getrennte Potentialsprünge aufweisen, die in Aceton bei Jodidtitrationen 700 mV (gegenüber 500 mV in Wasser) erreichen (wohl infolge geringerer Löslichkeit des Silberhalogenids in Aceton im Vergleich mit Wasser). Bei Titration des einzigen ternären

Gemisches NaBr—$(CH_3)_4NBr$—$(CH_3)NH_3Br$ werden 3 Potentialsprünge beobachtet: Zuerst wird das Brom des NaBr, dann das Brom des Tetraammoniumsalzes, zuletzt das Brom des Monomethylammoniumsalzes titriert. Auch das Gemisch $Na_2S + H_2S$ kann getrennt titriert werden. Hingegen waren Trennungsversuche von Chloridgemischen in Aceton oder Acetonitril erfolglos. Bei Zusatz von 10% Wasser zum Aceton wurden noch 2 Sprünge beobachtet, bei 20% nicht mehr (wie man auch HBr und KBr oder HBr und NaBr in nivellierendem 96%igem Alkohol nicht mehr getrennt titrieren kann — zum Unterschied von Titrationen der gleichen Gemische in Aceton oder Acetonitril). Die Lösungsmittel beeinflussen also erheblich die Stärke der Säuren und Salze; erst wird das Salz, dann die Säure titriert.

[1] Ukrain. chim. Ž. **23**, 662—668 (1957) [Russisch]. Gorki-Univ., Charkov.
A. v. Wilpert

Über Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) als Maskierungsmittel in der analytischen Chemie gibt H. Flaschka[1] eine ausführliche Übersicht. Es werden behandelt die Maskierung bei Fällungen, qualitative Nachweise, direkte photometrische Bestimmungen, Trennungen durch Extraktion, Maskierung bei Titrationen, polarographische und amperometrische Titrationen sowie verschiedene Anwendungen (147 Literaturzitate).

[1] Angew. Chem. **69**, 707—712 (1957). Nation. Res. Centre, Dokki-Cairo (Ägypten). A. Kurtenacker

Metallfällungen mit Naphthylarsinsäuren sowie mit 2,3- und 3,4-Dimethylphenylarsinsäuren. Nach Untersuchungen von R. Pietsch[1] werden mit *α-Naphthylarsinsäure* und *β-Naphthylarsinsäure* (0,02m wäßrige Lösungen in 15fachem Überschuß) dieselben Metalle quantitativ gefällt wie mit Monophenylarsinsäure[2]. Die Niederschläge sind fast durchweg flockig und gut filtrierbar, bei Mg, Ca und Sr manchmal kristallin. Mg^{2+} und Fe^{2+} fallen nur mit der *β*-Verbindung quantitativ. Die p_H-Werte des Fällungsbeginns sind bei der *β*-Verbindung gegenüber der *α*-Säure meist gegen niedere p_H-Werte verschoben, gegenüber den Phenylarsinsäuren sind die p_H-Werte teils praktisch gleich, teils sind geringe Verschiebungen zu stärker sauren, in einzelnen Fällen auch zu etwas alkalischeren Werten festzustellen.

Mit *2,3 und 3,4-Dimethylphenylarsinsäuren* werden nach einer weiteren Mitteilung von R. Pietsch[3] die gleichen Metalle quantitativ gefällt wie mit den oben genannten Reagentien, auch die Beschaffenheit der Niederschläge ist sehr ähnlich. In bezug auf die p_H-Werte des Fällungsbeginns lassen sich die Metalle in 4 Gruppen einteilen, wenn man die Verhältnisse bei den Reagentien 2,3-Dimethylphenylarsinsäure, 3,4-Dimethylphenylarsinsäure, *α*-Naphthylarsinsäure und *β*-Naphthylarsinsäure miteinander vergleicht. Verf. hat die Vorgänge bei der Fällung einzelner Metallionen auch potentiometrisch und nephelometrisch verfolgt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 699—704. Univ. Graz (Österreich). — [2] Pietsch, R.: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 161; vgl. diese Z. **159**, 130 (1957). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 705—713. A. Kurtenacker

Eine Übersicht allgemeinen Charakters über die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, die sich als Einführung für nicht analytisch Tätige eignet, gibt W. Kersten[1]. (43 Literaturzitate).

[1] Pharmazie **12**, 711—718 (1957). Univ. Jena, Pharmaz. Inst.
Klaus Brodersen

Eine Apparatur für die Analyse brennbarer Gase, die eine Anzahl von Verbesserungen aufweist, beschreibt W. J. Godderham[1]. Die Bürette mit konstantem

Volumen hat drei Kugeln mit 10, 25 und 35 ml, die durch Eichmarken getrennt sind, so daß verschiedene Gasmengen bequem und exakt abgemessen werden können. Der Abstand zwischen dem Verbrennungsofen und den Quecksilbergefäßen ist groß und außerdem ist noch eine Quecksilberfalle dazwischen; dadurch wird verhindert, daß Hg in den Ofen kommt. Auch die Absorptionspipette ist so angeordnet, daß sie durch den Ofen nicht erwärmt wird. Bei der Absorption des Gases in einer Flüssigkeit empfiehlt es sich, magnetisch zu rühren. Das gesamte Quecksilber in der Bürette und im Vorratsgefäß ist von einem Wassermantel umgeben und wird dadurch gekühlt. Das Niveau des Quecksilbers kann durch Wasserdruck oder durch Vakuum geregelt werden. Die Apparatur, die mit einer Cliftonpumpe verbunden ist, hat keine Gummiverbindungen, sondern alle Glasrohre sind aneinander geschmolzen.

[1] Chem. and Ind. **1957**, 1505—1507. North Thames Gas Board (England).
G. Denk

Eine Reaktionsküvette für die Ultramikroanalyse von Gasen beschreibt J. Juránek[1]. Von den zwei Ausführungsformen der Küvette dient eine (Abb. 1) für Einzelanalysen, die andere (Abbildung im Original) für Gasanalysen mit ununterbrochener Registrierung. Der zylindrische Küvettenkörper (Abb. 1), der zugleich das Reaktionsgefäß ist, steht quer zum Strahlengang aus der Lichtquelle. Die Zylinderachse bildet mit der Horizontalebene einen Winkel von etwa 10°. Das zu analysierende Gas wird bei *a* eingeleitet und dort durch ein poröses Stäbchen aus Holzkohle (Malerkohle, Koh-i-noor von C. Hardtmuth) in kleine Bläschen aufgeteilt. *c* ist das Einfüllrohr für die Reagenslösung, in welcher der zu bestimmende Gasbestandteil absorbiert wird. Nach Passieren dieser Lösung wird das Gas bei *b* durch einen Quecksilberverschluß ins Freie oder in einen Gasmesser geleitet. Je zwei Reaktionsküvetten werden fest in ein Zweizellenphotocolorimeter eingebaut. Gemessen wird die Differenz der Intensitäten des durch die beiden Küvetten durchgehenden Lichtes. — Über die Anwendung der Küvetten zur Bestimmung von CO_2-Spuren in Gasen vgl. J. Juránek[2].

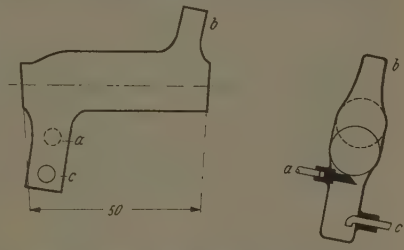

Abb. 1. Photocolorimetrische Reaktionsküvette nach Juránek

[1] Chem. Listy **51**, 776—777 (1957). Inst. f. Erdölforsch., Brno (Brünn) (ČSR). — [2] Chem. Listy **51**, 716 (1957); vgl. diese Z. **163**, 146 (1958). A. Kurtenacker

Eine Apparatur zur thermischen Analyse hat M. Thomas[1] entworfen. Die Probe (20—30 g) wird in ein kleines Pyrexreagensglas gebracht, welches sich im Hals eines Rundkolbens befindet. Dieser Rundkolben enthält die Thermostatenflüssigkeit, die zum Sieden erhitzt wird und deren Dampf dann das Probegefäß umspült. Der Kolben trägt ein Thermometer und einen Rückflußkühler und ist über zwei Druckausgleichsgefäße mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Durch Änderung des Druckes ist es möglich, mit verschiedenen Flüssigkeiten lückenlos Siedetemperaturen von 20°—260° C einzustellen. Im Probegefäß befindet sich ein in 0,1 Grad geteiltes Thermometer und ein auf- und abgehender Rührer. Es ist meist günstiger, das Schmelzen der letzten Kristalle zu beobachten, als umgekehrt den Beginn der

Kristallisation zu ermitteln. Kurz bevor alle Kristalle geschmolzen sind, wird sehr kräftig gerührt (300 Bewegungen/min) um den Temperaturausgleich zu gewährleisten.

[1] Chim. analytique **39**, 404—412 (1957). G. Denk

II. Analyse anorganischer Stoffe

Caesium. *Bei der quantitativen γ-spektrometrischen Analyse eines Gemisches der Caesiumisotope ^{134}Cs und ^{137}Cs* ergibt sich eine Schwierigkeit, da im Energiespektrum, das mit einem Scintillations-Spektrometer registriert wird, die Maxima bei 0,66 MeV (Isotop 137), 0,57 und 0,60 MeV (Isotop 134) nicht aufgelöst werden. F. Aoki, T. Kurosawa und S. Yajima[1] beschreiben deshalb eine Auswertemethode, mit der unter Zuhilfenahme der Intensität des Maximum bei 0,79 MeV (Isotop 134) sich trotzdem eine Analyse durchführen läßt. Sie integrieren die Intensität über den Energiebereich der nicht aufgelösten Maxima und setzen an, daß dieses Integral A gleich der Summe der Intensitätsintegrale A (134) und A (137), wie sie von den beiden Isotopen einzeln herrühren, ist. Da weiterhin der relative Verlauf des Energiespektrums bei gleicher Geometrie der Apparatur unabhängig von der Aktivität ist, nehmen die Verff. an, daß das Intensitätsintegral A (134) proportional der Intensität bei 0,79 MeV ist. Den Proportionalitätsfaktor ermitteln sie aus dem Energiespektrum des reinen Isotops 134. Bei einer Analyse wird das Integral A und die Intensität bei 0,79 MeV gemessen. A(134) errechnet sich dann aus der Intensität bei 0,79 MeV, und A(137) ist die Differenz zwischen A und A(134). Damit ist das Isotopenverhältnis bekannt. Wenn die absoluten Mengen angegeben werden sollen, ist eine Eichung erforderlich. Die Verff. benutzen ein Scintillations-Spektrometer Modell 513 der Atomic Instrument Co und arbeiten mit Energiebandbreiten von 0,02 MeV.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 583—585 (1957). Chem. Ind. Res. Inst., Shibuya, Tokyo (Japan). F. Rosendahl

Die Mitfällung von Caesium an Thallium(I)-salzen haben N. Yamagata, T. Yamagata und S. Watanabe[1] im Hinblick auf die *Darstellung von trägerfreiem Caesium-137* untersucht. Die Verff. haben zu Thallium-(I)-nitratlösung etwa 1 μC Caesium-137 gegeben und die folgenden Fällungsmethoden angewendet: 1. Dipikrylaminat, 2. Hexanitritokobaltat(III), 3. Chloroplatinat, 4. Phosphorwolframat, 5. Kupfer(II)-hexacyanoferrat(II), 6. Silicowolframat, 7. Phosphormolybdat, 8. Chlorid, 9. Bromid, 10. Jodid und 11. Sulfid. Bei den unter 1.—5. genannten Fällungsmethoden tritt eine mehr oder weniger quantitative Mitfällung ein. Bei den unter 6.—11. genannten Methoden ist keine quantitative Mitfällung zu verzeichnen. Die Verff. empfehlen zur Caesium-Mitfällung an Thallium(I) die folgende Ausführung der Fällung als Dipikrylaminat[2]. Man versetzt die neutrale, Cäesium-137 enthaltende Lösung mit einem 100%igem Überschuß an 3%iger Magnesiumdipikrylaminat-Lösung, verdünnt auf 30 ml, kühlt 30 min in Eiswasser, fügt 1 ml 0,1 n Thallium(I)-nitratlösung tropfenweise unter Rühren zu, rührt 30 min weiter, läßt nochmals 30 min in Eiswasser stehen, filtriert und wäscht mit 2 ml Eiswasser und 2 mal mit je 2 ml Äther von 0° C. — Für die *Darstellung von trägerfreiem Caesium* aus Uranspaltprodukten geben N. Yamagata und S. Watanabe[2] folgende *Arbeitsvorschrift:* Die von Uran, Kalium und Rubidium befreite Probe der Spaltprodukte wird mit Eisen(III)-nitrat- (20 mg Eisen) und Strontiumnitratlösung (5 mg Strontium) versetzt und mit Natronlauge auf p_H 8—9 gebracht. Man fügt 1 ml 1 m Sodalösung zu, filtriert ab und wäscht mit wenig Wasser. Das Filtrat wird wieder auf p_H 8—9 gebracht und die Fällung des Thallium(I)-dipikrylaminates, wie oben

beschrieben, ausgeführt. Die Fällung wird in einem Scheidetrichter mit 5—10 ml Methylisobutylketon, 1 ml gesättigtem Chlorwasser und 5—10 ml 2n Salzsäure 1 min lang kräftig geschüttelt und die wäßrige Phase in einem anderen Scheidetrichter nochmals 1 min mit dem gleichen Volumen Methylisobutylketon extrahiert. Man dampft zur Trockne ein und erhält das trägerfreie Caesium-137.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 577—580 (1957). Gunma Univ., Kiriu (Japan). — [2] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 580—583 (1957). KLAUS BRODERSEN

Silber. Nach M. BOBTELSKY und J. EISENSTADTER[1] lassen sich 0,05 bis 0,1 mg *Silber* in 20 ml Lösung *heterometrisch* mit *p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin* bestimmen. Die Titration erfordert nur 5 min. Die Genauigkeit ist besser als 2% bei Anwesenheit von großen Mengen Ca, Ba, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Al, Cr, Fe^{III}, Pb, Cu, Sb, Bi, U, Hg, Zr, Ce, Th und Tl; unter 2% bzw. besser als 3% bei Anwesenheit von großem Überschuß an Pd, Au^{III} und Pt^{IV}. Verff. arbeiten mit einer 0,002 m Reagenslösung in Aceton, die vor der Titration noch je nach der Silbermenge mit bekannten Mengen an Äthanol verdünnt werden kann. Man titriert bis zum Erreichen konstanter optischer Dichte der Lösung bei 525 mμ. — Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von *Spuren Silber in Legierungen.*

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 503—511 (1957). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). KLAUS BRODERSEN

Über das oscillopolarographische Verhalten von Gold und einigen Platinmetallen berichten P. BERAN und J. DOLEŽAL[1]. Es werden in verschiedenen Grundelektrolyten die Kurven der Funktion $dE/dt = f(E)$ aufgenommen, die Depolarisationspotentiale bestimmt und die Nachweisempfindlichkeiten bei einem angelegten Strom von 0,3 Milliamp. an die Quecksilbertropfelektrode festgestellt. Silberionen geben in keinem der untersuchten Grundelektrolyten einen Einschnitt auf der oscillographischen Kurve. — Die Depolarisation der *Gold(III)-ionen* ist am besten an dem kathodischen Einschnitt in 1 m Natronlauge als Grundelektrolyt (Reduktion von $[Au(OH)_4]^-$) festzustellen. Die Nachweisempfindlichkeit ist gering ($p_D = 4{,}2$). — *Palladium*, *Rhodium* und *Iridium* können in 1 m Äthylendiaminsulfatlösung sehr gut nebeneinander nachgewiesen sowie nach der Methode der vergleichenden Titration[2] nebeneinander und auch neben Platin und Gold quantitativ bestimmt werden. *Platin(II)* ist in 1 m Äthylendiaminsulfatlösung durch eine scharfe Ausbuchtung, einen „Dorn", auf dem anodischen Kurvenast gekennzeichnet; es kann dadurch von Platin(IV) unterschieden werden, da dieses unter den gleichen Umständen nur eine Andeutung eines Dorns gibt. — In 1 m Salzsäure (1 m Schwefel- oder 1 m Phosphorsäure) äußert sich die Depolarisation von *Rhodium*, *Platin* und *Iridium* durch einen scharfen Dorn bei ungefähr gleichem Depolarisationspotential (— 1,2 V) auf dem anodischen Kurventeil. Die salzsaure Lösung ist insbesondere geeignet zum Nachweis und zur Bestimmung von *Rhodium*. Man erreicht eine Empfindlichkeit des Nachweises von $p_D = 7{,}5$, die mit der Empfindlichkeit des Spektralnachweises vergleichbar ist. Die Nachweisempfindlichkeiten von Pt oder Ir unter den gleichen Bedingungen sind $p_D = 5{,}3$ bzw. 5,9. Die Höhe des Dorns in einem Elektrolyten, der 0,1 n HCl und 0,6 n NaCl enthält, ist linear abhängig von der Rhodiumkonzentration im Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-5} m Rh^{3+}. Oberflächenaktive Stoffe (Gelatine) stören. Das besondere Verhalten von Rhodium wird in der Originalarbeit ausführlich diskutiert und zu erklären versucht.

[1] Chem. Listy **51**, 1289—1294 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [2] KALVODA, R., u. J. MACKŮ: Chem. Listy **48**, 378 (1954); vgl. diese Z. **143**, 283 (1954); **150**, 202 (1956). A. KURTENACKER

Erdalkalimetalle. F. Modreanu, S. Fişel und A. Carpov[1] beschreiben in Ergänzung ähnlicher Arbeiten anderer Autoren eine neue Methode zur *papierchromatographischen Trennung von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium.* Es werden hierzu die Erdalkalipropionate verwendet, die leicht durch Ionenaustausch auf Amberlite IRA-400 erhalten werden können. — *Arbeitsvorschrift.* Aus Whatman-Papier Nr. 1 werden die letzten Spuren Calcium durch Extraktion mit Salzsäure (1:5) und anschließende Waschung mit Wasser entfernt. 2—10 μl der 0,1 m Lösungen von Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumpropionat werden längs einer Linie (2,5 cm Abstand vom unteren Papierrand, Gesamtlänge des Streifens 32,5 cm) im Abstand von 2 cm aufgetragen und das Papier wird sofort in den chromatographischen Tank eingehängt. In diesem befindet sich zur Gleichgewichtseinstellung das Lösungsmittelgemisch (abs. Äthylalkohol/Wasser/Propionsäure/Ammoniumhydroxyd D 0,950, Mischungsverhältnis 100:10:5:5) bereits seit 24 Std. Nach 6—7 Std wird das Papier herausgenommen und bei 60° C bis zum Verschwinden des Propionsäuregeruchs getrocknet. Zur Lokalisierung der einzelnen Flecken wird das Chromatogramm nacheinander mit einer gesättigten Lösung von Natriumrhodizonat (Ba, Sr), Chinalizarin in 0,1 n Natronlauge (Mg) und Gallacetophenon (Ca) besprüht. Die bei 20° C gemessenen R_f-Werte sind: Barium 0,23, Strontium 0,56, Calcium 0,82 und Magnesium 0,93.

[1] Naturwissenschaften **44**, 615 (1957). Inst. Chim. Acad. R. P. R., Jassy (Rumänien). D. Jentzsch

Für die komplexometrische Bestimmung von Calcium neben größeren Mengen Magnesium beschreibt K. Izáková[1] ein direktes und ein indirektes Verfahren. Bei der üblichen Titration des Calciums unter Verwendung von Murexid als Indicator ergeben sich infolge Adsorption von Calcium an das in der alkalischen Lösung ausgefallene Magnesiumhydroxyd zu niedrige Resultate; die Fehler sind bei p_H 12 gering, selbst wenn die Probe CaO:MgO = 3:2 enthält. Mit steigender NaOH-Menge nehmen die Fehler zu. Die Fehler werden vermieden, wenn man das Calcium zum größten Teil an ÄDTA bindet, bevor man alkalisch macht. In der alkalischen Lösung wird dann zu Ende titriert. Beim indirekten Verfahren wird ein ÄDTA-Überschuß zugesetzt und der unverbrauchte Rest zurücktitriert. — *Direkte Bestimmung.* Nach der orientierenden Ca-Bestimmung mit Hilfe des üblichen Verfahrens gibt man zu 50 ml der Probelösung (mit höchstens 35 mg CaO) ebensoviel 0,05 m ÄDTA-Lösung wie bei der Vorbestimmung verbraucht worden ist, setzt zunächst etwas weniger 20%ige Natronlauge zu als bei der ersten Titration und läßt dann allmählich den Rest bis p_H 12,0—12,5 (Indicatorpapier) zufließen. Nach Zugabe von Murexid bis zur deutlichen roten Farbe titriert man mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur blauvioletten Farbe zu Ende. — *Rücktitrationsverfahren.* Man versetzt 100 ml Lösung im 250 ml-Meßkolben mit 5%iger Natronlauge bis zur Trübung, die man in Salzsäure (1:1) gerade löst. Dann fügt man 2—3 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung mehr zu, als bei der Vortitration verbraucht worden sind, verdünnt auf etwa 200 ml, gibt 20%ige Natronlauge bis p_H 12 zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, filtriert nach 30—40 min und titriert in 50 ml des Filtrates nach Murexidzusatz mit 0,05 m $CaCl_2$-Lösung bis zur rotvioletten Färbung. — Zur Magnesiumbestimmung titriert man wie üblich bei p_H 10 mit ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T als Indicator und zieht vom Verbrauch den auf Ca entfallenden Anteil ab. — Die Verfahren wurden mit gutem Erfolg zur *Ca- und Mg-Bestimmung in Dolomit und Magnesit* angewendet. Die absoluten Fehler lagen bei etwa 0,1%.

[1] Chem. Zvesti **11**, 205—211 (1957) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. Bratislava (ČSR). A. Kurtenacker

Cadmium. E. Poper, L. Popa, V. Junie und L. Roman[1] haben eine gravimetrische Schnellmethode auf der Grundlage der Fällung mit *N-Thioformyl-amino-N'-thioformylanilinohydrazin (I)* ausgearbeitet. Der entstehende Niederschlag enthält auf 1 Atom Cd 1 Mol I (Mol.Gew. 336,72). Alkali- und Erdalkalisalze beeinträchtigen die Cd-Bestimmung nicht. — *Ausführung.* 0,01—0,15 g Cd-Salz werden in etwa 10—15 ml Wasser gelöst. Zur Lösung gibt man 10—15 ml Äthanol, erwärmt auf dem Wasserbad und versetzt tropfenweise mit einer I-Lösung, (0,5—1 g in 100 ml Äthanol), läßt den weißen Niederschlag 15 min absitzen, filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht nacheinander mit warmem 50%igem Äthanol, 2—5 ml absolutem Äthanol und 3—5 ml Äther, trocknet 20—30 min bei 105 bis 110° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Cd beträgt 0,33385. Falls die Lösung des Cd-Salzes sauer ist, wird vor der Fällung mit 1 ml 2 n Na-Acetatlösung versetzt. Die Methode gibt genaue Resultate (bei > 0,01 g Cd beträgt der Fehler +0,3% bis —0,20%).

[1] Revista Chim. (Bucureşti) **8**, 714—716 (1957) [Rumänisch]. Fac. Farmac., Cluj (Rumänien). O. Pollak v. Emhofen

Bor. L. Sommer[1] hat einige Hydroxyketone, nämlich *Curcumin, Resacetophenon* und *Benzoin* in bezug auf ihre Eignung zum Fluorescenznachweis und zur fluorimetrischen Bestimmung von Bor untersucht. Curcumin erweist sich ungeeignet. Mit Resacetophenon kann man in wasserfreiem Medium (Essigsäureanhydrid + syrupöse Phosphorsäure) noch 0,04 μg B in einem Tropfen Lösung an der bläulichweißen Fluorescenz im UV-Licht erkennen, doch stören schon Spuren von Verunreinigungen sehr. Die besten Ergebnisse liefert *Benzoin*. Man verdampft 1 Tropfen der Probe mit 1 Tr. 0,6 n Natronlauge im Mikrotiegel zur Trockne, befeuchtet den Rückstand nach dem Abkühlen mit 1 Tr. Wasser und gibt 1 Ti. Alkohol sowie 2 Tr. 0,5%iger alkoholischer Benzoinlösung zu. Man vergleicht der Fluorescenz nach 30—60 sec Belichtung unter der Analysenquarzlampe mit einer Probe von bekanntem Borgehalt. 0,04 μg B sind noch an der gelbgrünen Fluorescenz zu erkennen. In Anwesenheit von Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^{+} setzt man der Lösung vor dem Eindampfen 1 Tr. 1 m KCN-Lösung zu und gibt zu dem abgekühlten Rückstand noch 1 Tr. der KCN-Lösung. Cu^{2+} läßt sich auf diese Art nicht maskieren. Be^{2+} und UO_2^{2+} werden mit 2 Tr. gesätt. Na_2CO_3-Lösung, Mg^{2+}, Erdalkalien und Pb^{2+} mit 1 Tr. 0,1 m ÄDTA-Lösung maskiert. Mehrwertige Kationen werden durch Fällen mit ZnO-Suspension oder mit einem Kationenaustauscher entfernt. Von Anionen stören Fluoride, Oxalsäure, Weinsäure, Oxysäuren, Ascorbinsäure, Perchlorsäure. Störende oxydierende Anionen werden mit Na_2SO_3 reduziert. — Das Verfahren kann nur bei peinlicher Gleichhaltung der Versuchsbedingungen (wofür eine Arbeitsvorschrift gegeben wird) auch zur quantitativen Borbestimmung dienen. Der fluorescierende Benzoinborkomplex enthält Benzoin und Borsäure im Molverhältnis 1:1.

[1] Chem. Listy **51**, 2032—2036 (1957) [Tschechisch]. Univ. Brno (Brünn) (ČSR). A. Kurtenacker

Zur polarographischen Bestimmung von Borsäure schlägt H. I. Shalgosky[1] einen Zusatz von Natriumnitrit an Stelle des von D. T. Lewis[2] verwendeten Natriumsulfits neben Mannit vor. Nachteilig ist hierbei lediglich, daß die Nitrit- und die Mannitlösung getrennt von der Probe von Sauerstoff befreit werden müssen und daß der Diffusionsstrom zeitabhängig ist (Zersetzung von salpetriger Säure). Vorteilhaft ist die größere Empfindlichkeit. — *Arbeitsvorschrift.* 3,0 ml 0,8 m Mannitlösung und 1,0 ml 1,0 m Natriumnitritlösung werden von Sauerstoff befreit, mit 1,0 ml der gesondert sauerstofffrei gemachten Probelösung unter Rühren mit Stickstoff (20 sec) vermischt und 10 min unter Luftabschluß stehen

gelassen. Gegen die Quecksilberbodenanode wird dann polarographiert ($m^{2/3}t^{1/6}$ = 2,05 $mg^{2/3}\,sec^{-1/2}$ bei —0,78 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Von den Stufen bei —0,64 bzw. —1,21 V wird erstere gegen Eichwerte ausgewertet. Ihre Höhe ist bei 2—20 μg Bor/ml der Konzentration direkt proportional. 1 μg Bor/ml kann noch erkannt werden. Bei 20 μg Bor/ml wird eine gegen die Methode nach Lewis 40fache Empfindlichkeit erreicht, sie beträgt bei 200 μg Bor/ml nur noch das dreifache.

[1] Analyst **82**, 648—649 (1957). U. K. Atomic Energy Authority, Woolwich Outstation (Großbritannien). — [2] Analyst **81**, 531 (1956); vgl. diese Z. **156**, 297 (1957). K. Cruse

Zur Abtrennung des Yttriums-90 von seiner Muttersubstanz Strontium-90 verwendet D. Dyrssen[1] die Extraktion aus 0,1 m saurer Lösung in alkoholfreies, an Dibutylphosphorsäure 0,1 molares Chloroform. Die Methode wird mit Strontium-89 kontrolliert; es werden weniger als 10^{-2}% des Strontium unter den angegebenen Bedingungen extrahiert. Die Methode eignet sich auch sehr gut zur Darstellung von trägerfreiem Yttrium-90. — *Ausführung der Yttrium-90-Strontium-90-Trennung.* Man löst die Probe in 2—5 ml 0,1 m Salpetersäure (bzw. Salzsäure oder Perchlorsäure) und schüttelt mit dem gleichen Volumen einer 0,1 m alkoholfreien Lösung von Dibutylphosphorsäure in Chloroform aus. Nach Trennung der Phasen werden diese einzeln zur Trockne eingedampft. Bei 190° C lassen sich 80% der Dibutylphosphorsäure aus der Chloroformphase entfernen. — *Darstellung des trägerfreien Yttrium-90.* Man verfährt wie oben, extrahiert dann die Chloroformphase mit 5 ml 5 n Salpetersäure, extrahiert die 98% vom Yttrium-90 enthaltende, salpetersaure Phase einmal mit 5 ml Chloroform und 2 mal mit je 5 ml Methylisobutylketon, und versetzt jetzt (wenn gewünscht) mit Yttrium als Träger. Man fällt mit Ammoniak und filtriert das Y_2O_3 ab. Das so erhaltene Yttrium-90 ist weniger mit radioaktiven Verunreinigungen behaftet als das durch Neutronenbestrahlung erhaltene.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 1277—1278 (1957). Res. Inst. nat. Def., Sundyberg (Schweden). Klaus Brodersen

Zinn. In Fortsetzung früherer Untersuchungen[1] berichten J. R. A. Anderson und J. L. Garnett[2], daß sich *weniger als 1 µg Zinn(II)* an einer *Fluorescenz im UV-Licht* auf Filterpapier erkennen läßt, wenn man zunächst zur Unterdrückung einer vielleicht vorher vorhandenen Fluorescenz das Papier mit 15 n Ammoniak behandelt und anschließend mit wäßrigen Lösungen des Ammoniumsalzes der *8-Nitro-2-aminonaphthalin-6-sulfonsäure* bzw. der Kaliumsalze der bei der *Mononitrierung von 2-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure entstehenden 2 Isomeren* besprüht. Die Verff. beschreiben die genaue Darstellungsmethode der 3 neuen Reagentien. — Man setzt zu 100 ml der Probelösung 2 ml 30%ige Hypophosphorsäurelösung zur Vermeidung der Oxydation des Zinns zu. — Die *Tüpfelreaktion* erfolgt, indem man 0,01 ml (0,1 mg) auf dem Papier mit der 0,1%igen wäßrigen Reagenslösung besprüht und nach 15 min Trocknen im UV-Licht beobachtet. — Von allen Nitroaminonaphthalin-monosulfonsäuren ist die *6-Nitro-2-aminonaphthalin-8-sulfonsäure* das empfindlichste Nachweisreagens für Zinn(II); es lassen sich noch 10^{-8} g Sn^{II} an einer intensiven Fluorescenz im UV nachweisen. Andere Metalle (es wurden 48 untersucht) stören den Zinnnachweis nicht.

[1] Anderson, J. R. A. u. Mitarb.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 393 (1953); **15**, 246 (1956); vgl. diese Z. **145**, 210 (1955); **156**, 141 (1957). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 452—458 (1957). N. S. W. Univ. Techn., Sydney (Australien). Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Blei durch Hochfrequenztitration mit Kaliumdichromat wurde von D. T. Sawyer und P. S. Farrington[1] in mit Ammoniumacetat gepufferter Lösung mit einem (nicht käuflichen) Beckman-Conductometer ausgeführt, das von H. H. Willard, L. L. Merritt, jr. und J. A. Dean[2] beschrieben worden ist und ein Hochfrequenztitrimeter darstellt. Titriert werden Proben mit 10—200 mg Blei als Nitrat (in 160 ml) mit 1—1,5 ml 1 n Ammoniumacetatlösung als Puffer mit 0,01 bis 0,001 n Kaliumdichromatlösung. Die Anzeige im zu Beginn der Titration auf Resonanz mit dem Oscillator abgestimmten Meßkreis mit kapazitiver Becherzelle folgt bei Leitfähigkeitsänderungen einer Glockenkurve als Ausdruck einer überwiegenden Änderung der Wirkkomponente. Während der Titration mit stets gleichen Zugaben von 1,0 bzw. 0,2 ml wird aber die Änderung der Anzeige durch Verändern der Ankopplung des Meßkreises an den Oscillator wieder aufgehoben, bevor eine weitere Zugabe erfolgt. Diese Änderung der Anzeige, gegen die Gesamtzugabe aufgetragen, liefert direkt die differentielle Titrationskurve mit einem Sprung im Äquivalenzpunkt; die zum Zurückholen des Zeigers notwendige Änderung der Kapazität des Kopplungskondensators ist gleichzeitig Maßstab dafür, ob in einem der empfindlichen Bereiche der Glockenkurve gearbeitet wird, so daß erforderlichenfalls eine diesbezügliche Korrektur durch Verdünnen oder durch Zugabe eines unbeteiligten Elektrolyten erfolgen kann. Eine Genauigkeit von 0,2% wird erreicht, wenn das *Ende* der Sprungstelle der Titrationskurve und nicht der Mittelwert als Endpunkt gewählt wird. Die Methode soll für die *Bestimmung des Tetraäthylbleigehalts in Benzin* anwendbar sein, wenn das Blei mit Chlorwasserstoff in der Hitze entzogen und mit Salpetersäure in Nitrat verwandelt wird.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1688—1690 (1957). Univ. Los Angeles, Cal. (USA). — [2] Instrumental Methods of Analysis. 2. Edition, Van Nostrand, New York 1952.

K. Cruse

Zirkonium, Thorium. S. K. Datta[1] berichtet in Zusammenhang mit früheren Untersuchungen[2] über Bestimmungs- und Trennungsmöglichkeiten von Thorium und Zirkonium mit Hilfe der Reagentien *2-Hydroxy-3-naphthoesäure* (I), *4,6-Dinitro-2-hydroxy-3-napthoesäure* (II), *1-Brom-2-hydroxy-3-naphthoesäure* (III), *1,6-Dijod-2-hydroxy-3-naphthoesäure* (IV), *2-Acetyl-3-naphthoesäure* (V) und *1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoesäure* (VI). Von diesen Reagentien eignen sich II, III, IV und VI zur Bestimmung von Th und Zr in Lösungen, die mindestens 4 mg ThO_2 oder ZrO_2 enthalten. Cu, Cd, Bi, Ca, Ba, Sr, Zn, Mg, Cr, Mn, Ni, V stören die Bestimmungen nicht, dagegen müssen Pb, Hg^{I}, Hg^{II}, Fe^{II}, Fe^{III} und Ce^{IV} abwesend sein. Al und Ti beeinträchtigen die Bestimmungen mit dem Reagens II, Co, Pd und U die mit dem Reagens VI. Mit den Reagentien II, III, IV und VI kann Thorium auch von 15—18fachen Überschüssen der Ceriterden (R_2O_3), mit II, III, IV von ebenso großen Überschüssen an Uran (U_3O_8) getrennt werden, wobei notfalls doppelte Fällung anzuwenden ist. Mit II, III, IV, VI gelingt auch die direkte Thoriumbestimmung im Monazitsand. Da Zirkonium bei niedrigeren p_H-Werten fällt als Thorium, ist in genügend saurer Lösung (20—25 ml 3,5 n Essigsäure in 40 ml Fällungsvolumen) auch eine Trennung des Zirkoniums von kleinen Mengen Thorium möglich. — *Arbeitsweise.* Man neutralisiert die zu untersuchende Lösung gegen Kongorot, erhitzt auf 80° C und versetzt unter Rühren mit 1%iger Lösung der Reagentien [in 75%igem Äthanol bzw. (bei II und VI) in Wasser]. Nach Zugabe von 1 ml 2%iger Ammoniumacetatlösung erhitzt man 5 min auf dem kochenden Wasserbad, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, dann mit Alkohol, trocknet bei 110° C, verbrennt zum Oxyd und glüht zur Gewichtskonstanz.

[1] J. Indian chem. Soc. **34**, 531—536 (1957). Govt. College, Darjeeling (Indien). — [2] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **34**, 238 (1957); vgl. diese Z. **161**, 367 (1958).

A. Kurtenacker

Ein Verfahren zur polarographischen Bestimmung von Nitraten und Nitriten nebeneinander wird von M. Bartík und J. Kupka[1] beschrieben. Die Nitratbestimmung beruht auf der bekannten katalytischen Wirkung von Uranylionen auf die Reduktion der Nitrationen an der Quecksilbertropfelektrode. Die Konzentration der Uranylionen soll etwa gleich oder größer sein als die der Nitrationen. In acetatgepufferter Lösung besteht lineare Abhängigkeit zwischen der Nitratkonzentration im Konzentrationsbereich 0,00001 m bis 0,001 m und der Stufenhöhe. Nitrit wird vor der Nitratbestimmung mit dem mindestens 30fachen Überschuß an Natriumnaphthionat bei p_H 3,6 in den entsprechenden Azofarbstoff übergeführt, der in 2 Stufen (bei —0,38 V und —0,69 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode) polarographisch reduziert wird. Nach der quantitativen Entfernung des Nitrits wird das Nitrat aus der katalytischen Stufe des U^{IV} bestimmt. Das Verfahren ist zur Nitratbestimmung neben Überschüssen an Nitrit sowie zur *Nitratbestimmung im Wasser* geeignet. — *Ausführung.* Man versetzt 7 ml Acetatpufferlösung von p_H 3,6 mit 2 ml 0,5%iger Natriumnaphthionatlösung und fügt 0,5 ml der Nitrat-Nitritlösung in der Konzentration von etwa 0,00001 m bis 0,0005 m zu. Nach 5 min erwärmt man auf 40—50° C, kühlt ab und gibt 0,5 ml Uranylacetatlösung von solcher Konzentration zu, daß die Bedingung $[UO_2^{2+}] = [NO_3^-]$ erfüllt ist. Nach Durchleiten von Stickstoff polarographiert man beginnend bei 0 V. Man nimmt die erste Uranylstufe und die Reduktionsstufe des Farbstoffs zweckmäßig bei größerer Empfindlichkeit und die dem Nitrat zugehörige katalytische U^{IV}-Stufe bei geringerer Empfindlichkeit auf, weil die Nitratbestimmung mehr als dreimal so empfindlich ist als die Nitritbestimmung. Zur Auswertung dient eine unter gleichen Bedingungen aufgestellte Eichkurve.

[1] Chem. Zvesti **11**, 185—191 (1957) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Landwirtsch. Hochsch. Košice (ČSR). A. Kurtenacker

Für den Nachweis von Arsen und Germanium kann nach R. E. D. Clark[1] der Zinkkomplex von *Toluol-3,4-dithiol (Zinkdithiol)*, der mit diesen Metallen in 3—4 n salzsaurer Lösung weiße Niederschläge bildet, dienen. Einige störende Kationen höherer Wertigkeitsstufen, die das Reagens zu Dithioldisulfid oxydieren, können mit $SnCl_2$ reduziert werden. Ist Ge, Re oder Os anwesend, so wird die saure Lösung mit etwas Chlorat versetzt, auf $^1/_3$ eingeengt, mit Salzsäure (1:2) versetzt und wieder auf $^1/_3$ eingedampft. Sb^V wird mit 100—200 mg Kupferpulver und 100 bis 200 mg Natriumhypophosphit unter 30—40 sec langem Kochen reduziert. Von organischen Substanzen verringern Essigsäure, Weinsäure und Trichloressigsäure etwas die Empfindlichkeit. In Lösungen, die 10^{-5} m an As und 10^{-4} m an Ge sind, ist die Trübung noch zu erkennen. — Das Verfahren eignet sich auch für eine annähernd quantitative Bestimmung durch Vergleich mit Standardproben. Als solche Vergleichsproben dienen 0,1 bis 0,5%ige Suspensionen von Bentonit. Die Trübung einer 0,1%igen Bentonitaufschlämmung entspricht etwa der von 3—4 μg As/ml. — *Ausführung. Arsen.* 1 ml der Probelösung versetzt man mit 0,5 ml konz. Salzsäure und 50—150 mg Zinn(II)-chlorid, kocht 3—5 sec, sprüht Zinkdithiol auf die Oberfläche, schüttelt durch und kocht nochmals 10—20 sec. Entsteht ein roter Niederschlag oder eine gelbe Lösung von Zinndithiol, so gibt man noch 1—5 Tr. Salzsäure hinzu. — *Germanium.* Die Lösung, die 2,5—3,5 n an HCl sein soll und $KClO_3$ enthält, kocht man, kondensiert 50 ml des Dampfes, gibt zum Kondensat das halbe seines Volumens an konz. Salzsäure und 50—100 mg Zinn(II)-chlorid, kocht wieder, sprüht Zinkdithiol darauf und erhitzt weiter.

[1] Analyst **82**, 760—763 (1957). Techn. College a. School Art, Cambridge (England). G. Denk

Zur Trennung des Niobs von Tantal, Titan, Zinn und Antimon fällen G. K. Belekar und V. T. Athávale[1] die tartrathaltige Lösung der Metalle bei p_H 6,0 mit Oxin, wobei das Niob quantitativ ausfällt, während Tantal unter diesen Bedingungen bis p_H 8 in Lösung bleibt. Es kann aus dem Filtrat mit Tanninsäure gefällt werden. Die Hauptmenge des Titans bleibt beim Tantal, ein kleinerer Teil fällt jedoch mit dem Niob aus. Es wird in beiden Fraktionen als Peroxyd bestimmt und in Abzug gebracht. Zinn und Antimon werden vor der Fällung des Tantals mit H_2S abgeschieden. Die Niederschläge von Nb und Ta müssen gelöst und ein zweitesmal gefällt werden. — *Ausführung.* 0,1—0,2 g des Oxydgemisches schließt man durch Schmelzen mit 8—10 g $NaHSO_4$ auf, behandelt die erkaltete Schmelze auf dem Wasserbad $^1/_2$Std mit 50 ml gesättigter Ammoniumtartratlösung, gibt 100 ml Wasser hinzu, welches 5 ml Ammoniak (D 0,90) enthält und erwärmt weiter, bis die Lösung klar ist. Bleibt ein Rückstand, so muß der Aufschluß wiederholt werden. Die Lösung verdünnt man auf 400 ml, fügt soviel Ammoniumtartratlösung, daß sie daran etwa 2%ig ist, und 8 g NH_4Cl hinzu, und stellt p_H 6,0 ein (p_H-Meter). Dann erwärmt man auf dem Wasserbad, fällt mit 5—10 ml Oxinlösung (4%ig in 90%igem Äthanol; p_H 6,0) und läßt $^1/_2$Std auf dem Wasserbad stehen. Dann läßt man 10 min abkühlen, filtriert unter Zusatz von Filtrierpapierbrei und wäscht sulfatfrei mit einer Lösung, die 0,1% Oxin und je 1% Ammoniumtartrat und -chlorid enthält und den p_H-Wert 6,0 besitzt. Den Rückstand verascht man im Platintiegel unter Zugabe von 1—2 g Oxalsäure, glüht und wägt. Der Wägekörper wird zur Durchführung einer zweiten Fällung ebenso behandelt, wie oben beschrieben. Im Filtrat des Niobs scheidet man Ta mit Tanninsäure ab. Enthält die Probe Sn und Sb, so fällt man vorher mit H_2S. — Gemische im Verhältnis Ta_2O_5:Nb_2O_5 von 20,0 bis 0,05 konnten mit befriedigender Genauigkeit analysiert werden.

[1] Analyst **82**, 630—634 (1957). Atom. Energy Establishm., Bombay (Indien).
G. Denk

Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von Sulfit gründet P. Senise[1] auf die beschleunigende Wirkung, die dieses auf die Oxydation von Co^{2+} zu Co^{3+} bei Gegenwart überschüssiger Azidionen (1:6) ausübt. 0,5 μg $NaHSO_3$ lassen sich bei einer Verdünnung von 1:100000 noch erkennen. CN^-, $H_2PO_2^-$, J^-, HPO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ und S^{2-} stören. Sulfidionen werden durch Cd^{2+}, Thiosulfationen durch $HgCl_2$ entfernt. Bei Gegenwart von Jodid, Hypophosphit, Phosphit und Molybdat macht man mit 1 Tr. verd. Salzsäure das Schwefeldioxyd frei und läßt es auf das mit Kobaltsalz und Natriumazid getränkte Filtrierpapier einwirken. Ebenso wird mit dem Gemisch verfahren, aus welchem mit $HgCl_2$ das Thiosulfat entfernt worden ist. — *Ausführung.* Auf das Filtrierpapier bringt man 1 Tr. einer schwach sauren 1,5%igen Lösung von $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ferner 1 Tr. gesätt. Natriumazidlösung und 1 Tr. der Probelösung (p_H 5—6). Bei Anwesenheit von Sulfit wird der zuerst entstehende blauviolette Fleck hellgelb. Mit 1 Tr. einer 0,2%igen Lösung von o-Tolidin in 2%iger Essigsäure erfolgt Umschlag nach Blau.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 640—643. Univ. São Paulo (Brasilien).
G. Denk

Zur titrimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Amidosulfonsäure (AS) arbeitet C. L. Whitman[1] nach folgendem Prinzip: AS reagiert mit Nitrit unter Entwicklung von Stickstoff, das überschüssig zugesetzte Nitrit oxydiert man mit einem Überschuß von Cer(IV)-ammoniumsulfat, dessen Überschuß wiederum durch Eisen(II)-ammoniumsulfat zurückgemessen wird. — *Ausführung.* Man versetzt in einem 500 ml-Schliffkolben 100 ml der zu analysierenden Lösung mit 20 ml Schwefelsäure (1:1), fügt ein gemessenes Volumen 0,01 m

Natriumnitritlösung, die im Überschuß vorliegen muß, zu und läßt den Ansatz 30 min lang verschlossen stehen. Dann versetzt man den Inhalt des Kolbens mit einem gemessenen, überschüssigen Volumen an 0,02 n Cer(IV)-sulfatlösung und titriert dessen Überschuß unter Zusatz von o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfat als Indicator mittels 0,02 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zurück. Anschließend titriert man zur Bestimmung des Leerverbrauchs die zur Oxydation des Nitritüberschusses verbrauchte Menge an Cer(IV)-sulfatlösung mit Eisen(II)-lösung (Probe I). Weiterhin mischt man das bei der Analyse vorgelegte Volumen Nitritlösung mit der bei der gleichen Analyse angewandten Menge Cer(IV)-lösung und titriert auch diese Mischung wieder mit Eisen(II)-lösung zurück (Probe II). Ist der Verbrauch an Eisen(II)-lösung im Hauptversuch größer als bei Probe II, so liegt AS vor, andernfalls ist AS nicht vorhanden und das Analysenmaterial enthält freies Nitrition. Das Original enthält Angaben über die Einstellung der Titrierlösungen und die Formeln für die Berechnung der Analysenwerte.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1684—1685 (1957). U.S. Naval Powder Factory, Indian Head, Md. (USA). K. Söllner

Die Darstellung und Abtrennung von Poloniumisotopen durch Bombardierung von Wolfram-Targets mit im Cyclotron beschleunigten Neonionen beschreiben G. Oelsner und W. Forsling[1]. Zur Abtrennung haben die Verff. die direkte Verdampfung und die Elektrolyse aus 0,05 molarer Wolframlösung in 0,2—0,5 n flußsaurer, 0,4—0,7 n salpetersaurer und 0,1%ig weinsaurer Lösung verwendet. — *Ausführung der Poloniumverdampfung.* Die Wolframbleche (13×19 mm, 45 μ dick) werden sofort nach der Cyclotronbestrahlung unter einer Infrarotlampe erhitzt und auf die bombardierte Stelle einige Tropfen einer 9 n flußsauren und 2 n salpetersauren Lösung gebracht. Innerhalb einer Minute löst sich das Wolfram an der betropften Stelle auf und es bildet sich eine Salzkruste. Um die Kruste legt man einen Asbestring und deckt gekühltes Platinblech darüber. Schon nach 30 sec Erhitzungsdauer befindet sich das radioaktive Polonium auf dem Platinblech. — *Ausführung der elektrolytischen Abscheidung.* Wegen der kleinen Halbwertszeiten einiger der entstandenen Poloniumisotope ist die Dauer der Elektrolyse entscheidend für die maximale Ausbeute an abzutrennenden Poloniumisotopen. Man löst das Wolframblech (etwa 1 mmol Wolfram) in 1 ml 10,7 n Flußsäure und 1 ml 14,2 n Salpetersäure, fügt 2 ml 1%ige Weinsäurelösung zu, verdünnt auf 20 ml und elektrolysiert bei 5 Volt und einer Stromdichte von 80 Milliamp./cm² an Platinelektroden.

[1] Ark. Kemi **11**, 349—360 (1957). Nobel Inst. Physics, Stockholm (Schweden). Klaus Brodersen

Fluor. Nach J. Vřešťál, J. Havíř, J. Brandštetr und S. Kotrlý[1] können 3,5 bis 35 mg Fluorion mit einem mittleren Fehler 0,01 bis 0,1 mg bestimmt werden, indem man das Fluor mit einem Überschuß von Bleichlorid als PbClF fällt und den unverbrauchten Bleirest komplexometrisch zurücktitriert. Bis zu 2% Na_2SO_4 in der Fluoridlösung beeinflussen die Resultate nicht. — *Ausführung.* Man neutralisiert die 4—60 mg F^- im Volumen von 40—60 ml enthaltende Fluoridlösung mit verdünnter Salpetersäure gegen Methylorange, fügt 0,5 ml 0,5 m NaCl-Lösung und genau 150 ml Bleichloridlösung (gesättigte Lösung, mit $^1/_{10}$ ihres Volumens an Wasser verdünnt) zu, neutralisiert, wenn notwendig, nochmal mit 1%iger Urotropinlösung gegen Methylorange, läßt 1 Std stehen, füllt im 250 ml-Meßkolben zur Marke auf und filtriert durch Blaubandfilter. 100—150 ml des Filtrates werden mit 10 Tr. 0,1%iger wäßriger Brenzcatechinviolettlösung und soviel Pufferlösung (100 ml 10%ige Urotropinlösung + 15 ml 1 n Salpetersäure) versetzt, daß die

Lösung deutlich blau wird. Dann titriert man mit ammoniakalischer 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur rein gelben Farbe[2]. Bei Anwendung von Xylenolorange als Indicator[3] versetzt man mit 5—6 Tr. der 0,1%igen wäßrigen Farbstofflösung und titriert mit der ammoniakalischen 0,05 n ÄDTA-Lösung bis zur sattgelben Farbe. Vor dem Titrationsende ist es vorteilhaft, 1 ml der Urotropinpufferlösung zuzugeben.

[1] Chem. Listy **51**, 1677—1679 (1957) [Tschechisch]. Militärtechn. Akad. Brno (Brünn) (ČSR). — [2] Vřešťál, J., u. J. Havíř: Chem. Listy **50**, 1851 (1956); vgl. diese Z. **156**, 442 (1957). — [3] Körbl, J., R. Přibil u. A. Emr: Chem. Listy **50**, 1440 (1956); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957). A. Kurtenacker

Über die quantitative spektralphotometrische Bestimmung von Fluoriden und von organisch gebundenem Fluor berichten R. P. Curry und M. G. Mellon[1] im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung[2]. Bei diesem Verfahren wird das Fluor zunächst in das flüchtige Siliciumtetrafluorid, SiF_4, übergeführt. Bei anorganischen Fluoriden geschieht dies durch Destillation aus konzentrierter Schwefelsäure im Stickstoffstrom, bei organischen Fluorverbindungen durch Verbrennung in strömendem, feuchtem Sauerstoff und Überleiten der heißen Verbrennungsgase über Quarz. Das Siliciumtetrafluorid wird in einer schwachalkalischen Natriumborat-Borsäure-Pufferlösung zu löslicher Kieselsäure hydrolysiert, deren Menge nach Überführung der Kieselsäure in Silicomolybdänsäure und Reduktion zu Molybdänblau spektralphotometrisch quantitativ zu ermitteln ist. Man hat dabei Sorge zu tragen, daß die Hydrolyse nicht ganz oder teilweise in saurem Milieu abläuft, etwa in Kondensatwassertropfen, weil sich dabei unlösliche Kieselsäure abscheidet, die nicht mehr in die Heteropolysäure umgewandelt werden kann. Auch die Hydrolyse in dem benutzten Boratpuffer ergibt nicht das stöchiometrische Verhältnis Si:4F = 1, sondern den bei Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen konstanten Wert 0,84. — *Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Fluoriden.* Man bringt die fluoridhaltige Probe (5—40 mg) in den Kolben der schon früher beschriebenen Destilliereinrichtung[2], deren Vorlage, eine 250 ml-Gaswaschflasche, man mit 200 ml Boratpufferlösung beschickt (10 g Borsäure und 1 g Natriumhydroxyd in 500 ml Wasser lösen, von ungelöster Borsäure abfiltrieren und den p_H-Wert mit 10 n Natronlauge auf 8,5 einstellen). Nach Einschalten des Stickstoffstromes (etwa 150 Blasen/min) und der Heizung läßt man innerhalb 2 min die Schwefelsäure aus einem Tropftrichter zufließen, erhitzt sie innerhalb 30 min bis zum Rauchen und setzt die Destillation noch 30 min lang fort. (Um die Bildung von Kondenswasser und damit die unzeitige Hydrolyse von Siliciumtetrafluorid zu vermeiden, benutzen die Verff. ein Gemisch aus 35 ml konz. Schwefelsäure, [D 1.84], und 15 ml rauchender Schwefelsäure mit 20% freiem SO_3.) Das Destillat überführt man unter Nachwaschen mit Boratpuffer quantitativ in einen Meßkolben, dem man nach Verdünnung bis zur Marke einen aliquoten Anteil für die spektralphotometrische Bestimmung entnimmt. Diesen Anteil, dessen Kieselsäuregehalt 1,5—4 mg Fluorid entsprechen soll, versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 5,0 ml Ammoniummolybdatlösung und 1 ml 6 n Salzsäure, nach 5 min mit 1,5 ml 10%iger Oxalsäurelösung und nach weiteren 3 min mit 3,0 ml der Reduktionslösung[2]. Die Extinktion A der bis zur Marke verdünnten Lösung wird nach 15 min bei 700 mμ gegen eine Blindlösung oder eine Lösung bekannten Gehaltes (differentialspektralphotometrisch) in 1 cm-Küvetten gemessen. Die relative Standardabweichung (Varianz) liegt je nach dem Fluorgehalt zwischen 0,25 und 3%. Die Bestimmungen werden durch Borgehalte in der ursprünglichen Probe gestört; die Reagentien sind vor Verunreinigungen durch Silicium, Arsen, Germanium und Phosphor zu bewahren. — *Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von organisch*

gebundenem Fluor. 15—50 mg des Probenmaterials werden in einem Platinschiffchen in das etwa 75 cm lange Quarzrohr (11 mm ⌀) des Verbrennungsofens gebracht (max. Ofentemp. 1100—1200° C), das mit Quarzstücken beschickt ist, und in einem langsamen Strom (1 Blase/sec) von gereinigtem, befeuchtetem Sauerstoff (H_2SO_4, CuO, H_2O) verbrannt. Die heißen Reaktionsgase treten durch den hinteren Teil des Rohres, über welchen ein Hilfsofen geschoben ist (400—450° C), in den mittels Normalschliff angeschlossenen Absorber ein, der mit 10 ml 1,2-Dichlorbenzol und 50—60 ml Boratpuffer beschickt ist; dort wird das im Verbrennungsofen entstandene Siliciumtetrachlorid hydrolysiert. Nach 25—30 min beendet man die Verbrennung, trennt die Absorberlösung (Boratpuffer) in einem Scheidetrichter vom Dichlorbenzol, das man mit wenig Puffer nachwäscht, und bestimmt die in den vereinigten wäßrigen Lösungen enthaltene Kieselsäure in der oben beschriebenen Weise. Das Verfahren ist anwendbar auf phosphor-, chlor-, brom-, stickstoff- und schwefelhaltige organische Verbindungen. Die Beleganalysen stimmen mit der Berechnung gut überein.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1632—1637 (1957). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA). — [2] Curry, R. P., u. M. G. Mellon: Analyt. Chemistry **28**, 1567 (1956); vgl. diese Z. **159**, 150 (1957/58). H. Hartkamp

Mangan. I. M. Issa, R. M. Issa, E. F. Hewaidy und E. E. Omar[1] teilen neue Versuche zur *polarographischen Bestimmung von Mangan als Mn^{III}-Komplex mit Triäthanolamin* nach der Methode von J. Mojžiš[2] sowie J. Říha und L. Šerák[3] mit. — *Arbeitsvorschrift.* 0,5 bis 2,5 ml der etwa 0,1 bis 0,01 m Mn^{II}-Lösung werden mit soviel 50%iger Triäthanolaminlösung, 5 m Natronlauge und Wasser zu 25 ml ergänzt, daß die Lösung 0,5 m an Natronlauge ist und 4% Äthanolamin enthält. Die 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Manganlösung wird dann 5—10 min mit Luftsauerstoff (120 Blasen je Minute) oxydiert, im Polarographiergefäß 15 min mit Wasserstoff oder Stickstoff durchperlt und polarographiert ($t = 2{,}31$ bzw. 2,07 sec und $m = 3{,}26$ bzw. 3,13 mg/sec). Die Höhe der Mn^{III}/Mn^{II}-Reduktionsstufe bei $E_{1/2} = -0{,}5$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode ist der Konzentration direkt proportional. Bei Gehalten von mehr als $7 \cdot 10^{-3}$ m treten Fällungen auf, die in gewissem Grad durch einen erhöhten Äthanolamingehalt verhindert werden können; erhöhter Äthanolamin- und Natronlaugegehalt verursachen aber eine Schwächung des Diffusionsstroms. Der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstroms beträgt bei den angegebenen Optimalbedingungen 1,2% je Grad (20—35° C). Der Diffusionskoeffizient wird zu $4{,}18 \times 10^{-6}$ cm²/sec bestimmt. — Die Oxydation kann auch mit Wasserstoffsuperoxyd erfolgen, doch muß ein Überschuß mit Natriumsulfit zerstört werden, wenn auch auf Eisen polarographiert werden soll.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 434—439 (1957). Univ., Cairo (Ägypten). — [2] Proc. Int. Polarogr. Congress Prague I, 638 (1951); III, 464 (1952); vgl. diese Z. **140**, 359 (1953). — [3] Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 640 (1955).
K. Cruse

Platinmetalle. A. D. Westland und F. E. Beamish[1] beschreiben einen Arbeitsgang für die Trennung und Bestimmung von Mikrogrammengen der 6 Platinmetalle, der sich für die Untersuchung von Platinerzen und von Rückständen eignet, die bei der Analyse von Kupellationsperlen auftreten. — *Ausführung.* Der schon früher beschriebene Destillationsapparat[2] wird mit einem Schlifthermometer versehen und mit der Probelösung und 5 ml konz. Perchlorsäure beschickt. Bei *gravimetrischer Osmiumbestimmung* im Destillat füllt man die 3 Vorlagen mit 15

(bei großen Osmiummengen mit 40) bzw. 5 bzw. 5 ml 40%iger Bromwasserstoffsäure in Äthanol-Salzsäure (1:1); bei *photometrischer Bestimmung* werden die Vorlagen mit 5%iger Thioharnstofflösung Äthanol-Salzsäure (1:1) gefüllt. Während der Destillation läßt man 10%iges Wasserstoffperoxyd zutropfen. Nach Erreichen einer Siedetemperatur von 115° C destilliert man 15 min weiter. Die Lösung in der ersten Vorlage läßt man während dieser Zeit am Rückfluß kochen. Nach dem Abkühlen versetzt man die Lösung im Kolben mit 25 ml Wasser und 5 ml 30%iger H_2O_2-Lösung und kocht 15 min lang. Bei *gravimetrischer* Bestimmung überführt man mit Bromwasserstoffsäure (1:4) in ein 250 ml Becherglas, läßt mit 0,2 g Hydroxylaminhydrochlorid $^1/_2$ Std auf dem Dampfbad stehen, fällt nun mit soviel *2-Phenylbenzthiazol*, daß die überstehende Lösung noch 0,8 mg/ml an Reagens enthält, filtriert nach 45 Std. reduziert und wägt. Zur *photometrischen Osmiumbestimmung* verfährt man nach der bereits publizierten Vorschrift[2]. — Zur *Rutheniumbestimmung* verdünnt man die Lösung im Kolben mit Wasser auf das Dreifache, kocht zur Zerstörung von H_2O_2, versetzt mit 5 ml 5%iger Bromsäurelösung (aus $Ba(BrO_3)_2$ und der stöchiometrischen Menge Schwefelsäure gewonnen) und kocht 15 min. Die Dämpfe werden durch 10 ml Schwefelsäure (1:1) in die mit 15 bzw. 5 bzw. 5 ml Äthanol-Salzsäure (1:1) gefüllten Vorlagen destilliert. Nach dem Zufügen weiterer 5 ml der Bromsäurelösung und 15 min langer Weiterdestillation wird das Ruthenium wie beschrieben[2] *photometrisch* bestimmt. — Zur *Platinbestimmung* dampft man die von Osmium und Ruthenium befreite Lösung auf 1 ml ein, fügt wenig Wasser und 5 ml konz. Salzsäure zu, kocht $^1/_2$ Std lang, hält dabei das Volumen mit Salzsäure konstant und dampft anschließend bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein. Nach dem Verdünnen auf 10 ml und Abkühlen versetzt man mit 50 mg Tellurpulver und kocht 10 min lang auf 8 ml ein, fügt nun 3 ml konz. Salzsäure, einige Kriställchen $Na_2S_2O_5$ und 1 Tropfen 1%ige Jodwasserstoffsäure zu, hält 15 min warm (wobei man noch weitere $Na_2S_2O_5$-Kriställchen zufügt), filtriert, wäscht die Fällung auf dem Filter mit Waschlösung und bewahrt das Filtrat zur Rhodium- und Iridiumbestimmung auf. Das Filter wird in einem 5 ml Quarztiegel verascht und 15 min lang bei hoher Temperatur (Méker-Brenner) mit Wasserstoff reduziert. Dann erhitzt man nochmals unter Luftzutritt und bringt den Rückstand im Tiegel durch 3 Std langes Erhitzen mit Königswasser auf dem Dampfbad in Lösung, dampft die Lösung zusammen mit 40 mg Kochsalz zur Trockne ein, dampft noch 3mal mit Salzsäure zur Trockne ein, löst in Wasser und bestimmt *photometrisch mit p-Nitrosodimethylanilin* das *Platin*[3] und das *Palladium*[3]: Zur Probe, die auf p_H 2,2 gepuffert ist, fügt man 3 ml einer Reagenslösung (165 mg p-Nitrosodimethylanilin mit 100 ml Wasser 30 min erhitzen und filtrieren), erhitzt 25 min auf 85° C, verdünnt auf 50 ml und photometriert in 5 cm-Zellen bei 515 mμ. — Das Verfahren zur Trennung von Rhodium und Iridium sowie die *Rhodiumbestimmung* mit 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol liegen publiziert vor[4]. Die geringen Mengen an Tellur, die noch von der Platin-Palladiumabtrennung vorhanden sind, stören nicht. — Auch die *Iridiumbestimmung* mit $SnBr_2$ ist beschrieben worden[5] und kann im Filtrat der Rhodiumabtrennung ohne Störung vorgenommen werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 625—639. Univ. Toronto (Canada). — [2] Westland, A. D., u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **26**, 739 (1954); vgl. diese Z. **151**, 291 (1956). — [3] Overholser, L. G., u. J. H. Yoe: J. Amer. chem. Soc. **63**, 3224 (1941). — Kirkland, J. J., u. J. H. Yoe: Analyt. Chemistry **26**, 1340 (1954); vgl. diese Z. **145**, 305 (1955). — [4] Westland, A. D., u. F. E. Beamish: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1474; vgl. diese Z. **155**, 141 (1957). — [5] Berman, S. S., u. W. A. E. McBryde: Analyst **81**, 566 (1956); vgl. diese Z. **157**, 282 (1957).

Klaus Brodersen

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Wasseruntersuchung. J. Proszt und K. Györbiró[1] beschreiben die *polarographische Bestimmung von Calcium und von Alkalimetallen in Leitungs-, Fluß-, Mineral- und Brunnenwasser.* Verwendet wird die Quecksilberstrahlelektrode von Heyrovský in 0,4 m Tetramethylammoniumchloridlösung. Die Ergebnisse bei der Ca- und Mg-Analyse stehen in Übereinstimmung mit Analysen nach der Versenatmethode, für (Na + K) werden mit Analysen an Ionenaustauschern vergleichbare Resultate erhalten. Der Vorteil der direkten Polarographie als Schnellmethode wird hervorgehoben[2].

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 21—28 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Techn. Univ., Budapest (Ungarn). — [2] Die Arbeit ist gleichlautend mit den Veröffentlichungen Proszt, J., u. K. Györbiró: Chem. Zvesti **11**, 198 (1957); sowie Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 585 (1956); vgl. diese Z. **158**, 315/16 (1957); siehe auch Györbiró, K., u. L. Poós: Acta chim. Acad. Sci hung. **9**, 185 (1956); vgl. diese Z. **162**, 54 (1958). K. Cruse

Bestimmung von Antimon, Barium und Cadmium in industriellen Abwässern. Zur Antimonbestimmung (bis zu 50 mg) empfiehlt das *A. B. C. M.-S. A. C. Committee*[1] die bromatometrische Titration nach Zerstörung der organischen Substanz, Entfernung des Arsens als Element durch Reduktion mit Hypophosphit und Fällung des Antimon als Sulfid. Man bringt das Antimonsulfid mit Bromwasserstoffsäure und Brom in Lösung, reduziert mit Schwefeldioxyd, verkocht den SO_2-Überschuß und titriert mit eingestellter Bromatlösung. — Das *in verdünnter Salzsäure lösliche Barium* (bis zu 1,5 mg) läßt sich am besten nephelometrisch als Sulfat bestimmen. Man arbeitet bei $20 \pm 2°$ C, neutralisiert die Probelösung, versetzt mit 1 ml 1 n Salzsäure, kocht auf, dampft (wenn nötig) auf 35 ml ein, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht das Filter mit 2 mal 5 ml Wasser, versetzt im Kolben mit 1 ml 1 n Natronlauge, 5 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung, 15 ml saurer Kochsalzlösung (58,5 g NaCl + 200 ml 1 n Salzsäure lösen im Liter) und 25 ml 40%iger Glycerinlösung. Man versetzt anschließend die Lösung in einem 150 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliff mit 0,3 g wasserfreiem Natriumsulfat und schüttelt 2 min lang. Nach 5 min vergleicht man die Trübung mit der einer gleichbehandelten Lösung bekannten Bariumgehaltes. — *Zur Cadmiumbestimmung* wird das photometrische Verfahren mit Dithizon[2] vorgeschlagen. — Für alle Bestimmungen werden ausführliche Arbeitsvorschriften gebracht.

[1] Analyst **82**, 764—767 (1957). Frühere Mitteilungen vgl. diese Z. **162**, 380 (1958). — [2] Saltzmann, B. E.: Analyt. Chemistry **25**, 493 (1953); vgl. diese Z. **143**, 225 (1954). Klaus Brodersen

Geringe Mengen Sulfat im Wasser lassen sich nach M. le Peintre und J. Richard[1] mit einer 0,005 m Bariumsalzlösung gegen Natriumalizarinsulfonat als Indicator nach Zugabe einer $BaSO_4$-Suspension in wenigen Minuten titrieren. Um störende Kationen zu entfernen, wird das Wasser vorher durch einen Ionenaustauscher gegeben. Für Mengen von 5—50 μg SO_4/ml betragen die Fehler 10 bis 1%. — *Ausführung.* Man gibt die Probe über das Austauscherharz (Dowex-50), welches mit 2—3 n Salzsäure und Wasser gewaschen worden ist, versetzt 50 ml von der Lösung mit 40 ml Äthanol, 1 ml Pufferlösung (1 m Monochloressigsäure, mit Natronlauge auf p_H 2,2 gebracht), 1—2 ml $BaSO_4$-Suspension (s. u.) und 2—3 Tr. der Indicatorlösung (0,2 g Natriumalizarinsulfonat in 100 ml Wasser). Dann wird unter kräftigem Schütteln mit 0,005 m $BaCl_2$- oder $Ba(ClO_4)_2$-Lösung (dargestellt aus 0,1 m

Lösungen, deren p_H-Wert auf 2,6 eingestellt worden ist) bis zum Umschlag nach Rosa titriert. — Zur Darstellung der *$BaSO_4$-Suspension* fällt man eine Bariumchloridlösung mit überschüssiger Schwefelsäure, wäscht dekantierend bis der Niederschlag peptisiert und saugt nach 24 Std die überstehende Flüssigkeit ab; in diesem Zustand ist die Suspension monatelang haltbar.

[1] Chim. analytique **39**, 331—333 (1957). G. Denk

Zur direkten photometrischen Bestimmung von Chlorid in Wässern empfehlen P. W. West und H. Coll[1] ein von ihnen bereits früher angegebenes Verfahren[2]. Als Farbreagens wird eine etwa 0,014 m Eisen(III)-perchloratlösung in 12 n Perchlorsäure verwendet. Die Methode ist zuverlässig und eignet sich besonders für Routineanalysen. — *Ausführung.* 7,4 ml Reagenslösung [man löst 8 g Eisen(III)-perchlorat (das Reagens wird vorher mit kleinen Portionen 70%iger Perchlorsäure unter Dekantieren chloridfrei gewaschen) in einigen Millilitern dest. Wasser und verdünnt mit 1 l 70%iger Perchlorsäure] werden in einem 10 ml-Meßkolben, der bis fast zum Eichstrich in schwarzes Papier lichtgeschützt verpackt ist, mit einem aliquoten Teil der Probelösung (bis zu 2,5 ml), die nicht mehr als 50 mg Cl/l enthält (andernfalls wird entsprechend verdünnt), versetzt. Man füllt mit dest. Wasser zur Marke auf, schüttelt, läßt das Reaktionsgemisch einige Minuten im Dunkeln abkühlen und mißt dann die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 353 mμ unter Verwendung von 1 cm-Quarzküvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Man korrigiert die Eichkurve, sobald eine neue Reagenslösung verwendet wird. Wasserproben, die Trübstoffe enthalten, werden vorher mit Aluminiumhydroxydaufschlämmung geklärt. Man versetzt 7 ml der Probe in einem trockenen Zentrifugenglas mit 0,5 ml der Aufschlämmung (125 g Kaliumalaun, gelöst in dest. Wasser, werden mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der Niederschlag wird abfiltriert, chloridfrei gewaschen und in 500 ml dest. Wasser suspendiert) und zentrifugiert. Ein aliquoter Teil des klaren Überstandes (nicht mehr als 2,5 ml) wird zur Analyse entnommen. — Das beschriebene Verfahren wird sehr eingehend mit den üblichen maßanalytischen Standardmethoden verglichen. Seine Vorzüge werden an Hand zahlreicher Untersuchungen aufgezeigt.

[1] J. Amer. Water Works Assoc. **49**, 1485—1492 (1957). Univ. Baton Rouge, La. (USA). — [2] West, P. W., u. H. Coll: Analyt. Chemistry **28**, 1834 (1956); vgl. diese Z. **157**, 374 (1957). K. Machner

Um kleine Mengen Eisen, z. B. im Wasser zu bestimmen, scheidet P. Deschamps[1] das Metall elektrolytisch an der Kathode ab, löst es in Salpetersäure, reduziert zu Fe^{II} und bestimmt dieses colorimetrisch als o-Phenanthrolinkomplex. Die ebenfalls abgeschiedenen Hydroxyde von Calcium und Magnesium stören bei dieser Methode nicht. Durch Kochen der Probelösung mit einigen Tropfen Bromwasser wird auch das kolloidale Eisen gelöst. — *Ausführung.* Durch die eine Öffnung einer zweifach tubulierten Flasche von 1 l Inhalt führt man einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht als Anode bis beinahe zum Boden, durch die andere ebenfalls einen eingeschmolzenen Platindraht als Kathode, der aber nur wenig in das Gefäß hineinragt. Die Platindrähte haben ein freies Ende von etwa 0,5 cm. Die Kathode wird vor jedem Versuch durch Eintauchen in eine 20 volumprozentige Lösung von Celluloseacetat in Aceton mit einer Schicht von Kollodium überzogen. In 1 l der Probe stellt man mit 2—3 ml einer Lösung, die etwa 1 m an Kaliumhydrogentartrat und KCl ist, p_H 3,5 ein und elektrolysiert etwa 15 Std mit 10—15 V und 10—15 Milliamp. Nach der Beendigung bringt man die abgeschiedene Schicht in ein Gefäß, welches einige Tropfen Salpetersäure enthält und erhitzt gelinde, wodurch das Kollodium

zerstört und Eisen als Nitrat gelöst wird. Die Lösung versetzt man mit 1 ml einer 10%igen Lösung von Hydroxylammoniumchlorid, 4 ml Natriumacetatlösung (4 g/l), um etwa p_H 4,6 einzustellen und 10 Tropfen einer alkoholischen Lösung von o-Phenanthrolin. Das Volumen bestimmt man unter der Annahme, daß die Dichte = 1 ist, durch Auswägen. Die Extinktion mißt man nach $^1/_2$ Std bei 550 mμ und entnimmt die Werte einer Eichkurve.

[1] Chim. analytique **39**, 329—330 (1957). Fac. Sci. Paris (Frankreich). G. Denk

Zur Bestimmung von Spuren Kohlendioxyd in Gasen hat J. Juránek[1] ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem das zu untersuchende Gas durch verdünnte, mit Phenolphthalein versetzte Alkalilauge geleitet und die Änderung der Farbintensität im Photometer gemessen wird. Es gelingt auf diese Art CO_2-Gehalte in der Größenordnung 10^{-6} Vol-% bei Anwendung von 200 ml der Gasprobe gut reproduzierbar zu erfassen. Das Verfahren eignet sich zur *Bestimmung von CO_2-Resten in Luft*, die man durch gewisse Prozesse von der Hauptmenge an CO_2-Gehalt befreit hat. Gleichzeitig kann damit die Wirksamkeit dieser Prozesse überwacht werden. Die Bestimmung wird in einer Absorptionsküvette von 10,6 ml Inhalt ausgeführt, die die Reaktion des Gases mit der Lösung unmittelbar im Photocolorimeter ermöglicht[2]. Photometriert wird unter Verwendung eines Farbfilters mit der maximalen Durchlässigkeit bei 470—500 mμ. Die Farbänderung wird automatisch registriert. Als Absorptionsreagens dient ein Lösungsgemisch von 100 ml 0,01 n Natronlauge mit 20 ml 1%iger äthanolischer Lösung von Phenolphthalein. Zur Herstellung der Lösung muß redestilliertes, in CO_2-freier Luft ausgekochtes und unter sorgfältigem CO_2-Ausschluß abgekühltes Wasser verwendet werden. Die Eichkurve ist im Bereich 0 bis $200 \cdot 10^{-5}$ Vol-% CO_2 eine Gerade.

[1] Chem. Listy **51**, 716—721 (1957) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 78 (1958) [Deutsch]. Naphtha-Forsch.-Inst. Brno (Brünn) (ČSR). — [2] Juránek, J.: Chem. Listy **51**, 776 (1957); vgl. diese Z. **163**, 131 (1958).

A. Kurtenacker

Spuren von Zink und Blei in Aluminium lassen sich nach M. Węclewska und M. Picheń[1] direkt polarographisch bestimmen, wenn man 4 g Aluminium in 60 bis 65 ml Salzsäure (1:1) löst, auf 100 ml auffüllt und die Lösung mit Ammoniumchlorid gesättigt polarographiert. Zur Bestimmung von *Kupfer*, *Eisen* und *Mangan* werden 2,5 ml dieser Lösung mit 5 ml Seignettesalzlösung (20 g in 100 ml 10%iger Ammoniumchloridlösung) und 2,5 ml einer Lösung vermischt, die 10 ml Glycerin, 1 g Salicylsäure und 0,1% Gummi arabicum in 100 ml Ammoniaklösung enthält. Sollen Gehalte unter 0,01% im Aluminium bestimmt werden, dann müssen die Metalle vorher durch Fällen als Hydroxyde und Auflösen der Hydroxyde in Salzsäure angereichert werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 72—75 (1956) [Polnisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Bergbauinstitut, Stalinogród. K. Cruse

Zur polarographischen Bestimmung von Spuren Thallium in Blei, Cadmium und „Cadmiumschwamm", einem Gemisch aus den Metallen Eisen und Cadmium, *sowie deren Oxyden*, verwenden Z. Zagórski und O. Kempiński[1] die Thalliumanreicherung mittels kontinuierlicher Extraktion mit Äther aus der bromhaltigen Nitratlösung. Polarographiert wird nach Zerstören organischer Bestandteile durch Salpeter- und Schwefelsäure in ammoniakalischer Lösung. Die ausführlich beschriebene Methode ist auf 8%, im reinen Metall auf 3% genau.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 4, 273—284 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) K. Cruse

Zur polarographischen Bestimmung geringer Mengen oxydierten Bleis (oder Sauerstoffs) in Bleimetall gibt Z. Zagórski[1] folgende neue *Vorschrift* an: 1 g Blei wird unter Gasstrom eines Propan-Butangemischs in 10 ml Quecksilber gelöst. Mit 50 ml 0,4 n Salzsäure überschichtet, und bei andauerndem Durchleiten des Gasstroms werden dann alle 15–20 min 5 ml-Proben entnommen und polarographiert, entweder direkt in der 0,4 n Salzsäure oder in alkalischer Lösung nach Zugabe von 0,5 ml 40%iger Natronlauge. Der Bleigehalt der Proben, auf die Zeit der Überschichtung mit Salzsäure extrapoliert, liefert den ursprünglich enthaltenen Gehalt an oxydiertem Blei. — Auch gelöster Sauerstoff kann nach dieser Methode zuverlässig bestimmt werden, wenn der Gehalt bei 10 g Sauerstoff/to liegt. Bei geringeren Sauerstoffgehalten werden auch noch mit Literaturangaben übereinstimmende Werte erhalten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 80—90 (1956) [Polnisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Posen. K. Cruse

Die photometrische Bestimmung von Wismut in Blei und Bleilegierungen ermöglichen N. W. Fletcher und R. Wardle[1] in Anlehnung an Arbeiten von W. Nielsch und G. Böltz[2] auf Grund der Lichtabsorption des Wismutbromids bei 375 mμ in bromwasserstoffsaurer Lösung. Während störender Einfluß von Eisen und Kupfer durch Zugabe von Ascorbinsäure ausgeschaltet werden kann, muß anwesendes Tellur mit Hilfe von Zinn(II)-bromid abgeschieden werden. Die anderen Legierungskomponenten werden entweder als Bromide verflüchtigt oder sind ohne Einfluß auf die Bestimmung. Bei einer Einwaage von 1 g können noch 0,001% Wismut erfaßt werden. — *Arbeitsweise.* Von *tellurfreiem Material* wird 1 g — gegebenenfalls unter gelindem Erwärmen — in 20 ml Brom-Bromwasserstoffsäure (5 ml Brom + 95 ml 46—48%ige Bromwasserstoffsäure) gelöst und anschließend auf einer Heizplatte mit 10 ml 60%iger Perchlorsäure bis zur beginnenden Kristallisation des Bleibromids eingedampft. Anschließend erhitzt man über freier Flamme unter fortwährendem Schwenken weiter, bis die Lösung klar geworden ist und ein Volumen von etwa 2—3 ml einnimmt. Verbleibt in der heißen Lösung ein weißer Rückstand, so wird nach Zugabe von 5 ml Bromwasserstoffsäure und 5 ml Perchlorsäure das Abrauchen wiederholt. Die erkaltete Lösung wird in einen 50 ml-Meßkolben, der 25 ml Bromwasserstoffsäure enthält, übergespült, mit 5 ml 10%iger Ascorbinsäurelösung versetzt, bei 20 ± 2° C mit Wasser zur Marke aufgefüllt und bei 375 mμ (Unicam SP 600 Spektrophotometer, 4 cm-Küvette, Violettfilter) gegen Wasser photometriert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve unter Berücksichtigung des Reagentienblindwertes. — Bei *Anwesenheit von Tellur* löst man 1 g Probe in 20 ml Brom-Bromwasserstoffsäure und verkocht die Hauptmenge an Brom. Man versetzt mit 1 ml Zinn(II)-bromidlösung (10 g Reinstzinn werden in 50 ml Bromwasserstoffsäure gelöst und zu 100 ml mit Wasser verdünnt) und saugt den ausgefallenen Tellurniederschlag nach 1 Std durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4 ab. Man wäscht mit höchstens 20 ml Waschlösung (40 ml Bromwasserstoffsäure und 10 ml Zinn(II)-bromidlösung werden mit 200 ml Wasser verdünnt) und füllt anschließend mit Wasser auf. Das Filtrat wird mit 10 ml Perchlorsäure versetzt und in der bereits beschriebenen Weise weiterbehandelt. — 31 Beleganalysen, welche von verschiedenen Bearbeitern an einer Blei-Antimon-Zinnlegierung durchgeführt wurden, ergaben bei einem mittleren Wismutgehalt von 0,0127% eine durchschnittliche Abweichung von 0,0003% und eine maximale Abweichung von 0,0005%.

[1] Analyst **82**, 747—750 (1957). Chloride Electric. Storage Co. Ltd., Swinton, Manchester (England). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 438 (1954); vgl. diese Z. **147**, 128 (1955). H. Garschagen

Zur photometrischen Bestimmung von Tellur in Blei und Bleilegierungen benutzen N. W. Fletcher und R. Wardle[1] die Lichtabsorption des Tellurbromids bei 442 mμ in stark salzsaurer Lösung. Störender Einfluß von ebenfalls gefärbte Bromide bildenden Legierungselementen wird durch vorhergehende Abscheidung des Tellurs mittels Zinn(II)-bromid ausgeschaltet. Hierbei mitgefälltes Selen wird als Bromid verflüchtigt und stört die Tellurbestimmung nicht. — *Arbeitsweise.* Bei Tellurgehalten von 0,005—0,02% löst man 2 g Probe unter gelindem Erwärmen in 20 ml einer Mischung von 5 ml Brom und 95 ml 46—48%iger Bromwasserstoffsäure. Nach 5 min langem Kochen zum Vertreiben des freien Broms kühlt man auf etwa 80° C ab, versetzt mit 5 ml Zinn(II)-bromidlösung (10 g Reinstzinn werden in 50 ml Bromwasserstoffsäure gelöst, gegebenenfalls filtriert und mit Wasser zu 100 ml verdünnt), schüttelt gut um und läßt 1 Std stehen. Man saugt den Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4 ab, wäscht zuerst mit einer Waschlösung (40 ml Bromwasserstoffsäure + 20 ml Zinn(II)-bromidlösung, mit Wasser auf 200 ml verdünnt) und dann mit Wasser aus. Der gewaschene Niederschlag wird durch Aufgeben von 10 ml Brom-Bromwasserstoffsäure-Mischung im Tiegel gelöst und mit Wasser nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bis auf 3 ml eingeengt, wobei ein Antrocknen zu vermeiden ist. Nach Erkalten gibt man mittels Pipette 35 ml Bromwasserstoffsäure sowie 5 ml 10%ige Ascorbinsäurelösung zu, füllt in einem 50 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und photometriert bei 442 mμ in einer 4 cm-Küvette. Der Tellurgehalt wird unter Berücksichtigung eines Reagentienblindwertes mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt. — Durch entsprechende Einwaage kann der Meßbereich erweitert werden. 31 Beleganalysen, welche von verschiedenen Bearbeitern an einer Blei-Antimon-Zinnlegierung durchgeführt wurden, ergaben bei einem mittleren Tellurgehalt von 0,009% eine durchschnittliche Abweichung von 0,0002% und eine max. Abweichung von 0,0005%.

[1] Analyst 82, 743—746 (1957). Chloride Electric. Storage Co. Ltd., Swinton, Manchester (England). H. Garschagen

Bei der Bestimmung von Kohlenstoff in Titan und Zirkonium erhalten W. T. Elwell und D. F. Wood[1] leicht kontrollierbare Oxydationsbedingungen durch vorhergehendes Füllen des Verbrennungsrohres mit Argon. Unter Beibehaltung der zur anschließenden Kohlendioxydbestimmung üblichen gravimetrischen oder konduktometrischen Methoden läßt sich bei dieser Arbeitsweise eine größere Probemenge als sonst verbrennen. Titan und Titanlegierungen werden bei Gegenwart von Blei verbrannt, während sich bei Zirkonium und seinen Legierungen der Zusatz eines Fließmittels erübrigt.

[1] Analyst 82, 769 (1957). Imp. Chem. Ind. Ltd., Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). H. Garschagen

Bestimmung von Sauerstoff in Titan und Titanlegierungen. Nach W. T. Elwell und D. M. Peake[1] wird die Probe nach Vermischen mit Graphit in einer Argonatmosphäre bei 105° C chloriert und das entstandene Kohlenmonoxyd mittels Kupferoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert, welches gravimetrisch bestimmt wird. Überschüssiges Chlor wird vorher durch Reaktion mit Antimon entfernt. Das beschriebene Verfahren ist im Gegensatz zu der Vakuumschmelzmethode auch bei *Titan-Manganlegierungen* anwendbar. In 5 Tagen können etwa 20 Bestimmungen durchgeführt werden. Der Preis der erforderlichen Apparatur beläuft sich nur etwa auf $^1/_{25}$ einer Vakuumschmelzapparatur. Einzelheiten sind dem mit 2 Abb. versehenen Original zu entnehmen.

[1] Analyst 82, 734—742 (1957). Imp. Chem. Ind. Ltd. Kynoch Works, Witton, Birmingham (England).

Eine ähnliche Mikromethode zur Bestimmung von Sauerstoff in Titan durch Bromierung beschreiben M. Takahashi, M. Kawane und T. Misui[1]. Die Probe wird mit Kohlenstoff gemischt und bei 825° C in einem Quarzschiffchen mit Brom behandelt, wobei Argon als Trägergas dient. Der in der Probe enthaltene Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd, das dann über erhitztem Kupferoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Dieses wird in einem gewogenen Absorptionsröhrchen an Natronasbest gebunden. Brom und Titantetrabromid werden in einer Falle mit Trockeneis und Alkohol ausgefroren. Zur Entfernung der letzten Spuren Brom oder Bromverbindungen dient ein auf 650° C erhitztes Röhrchen mit Soda und Silberdrahtnetz. Das Verfahren hat sich zur Bestimmung von Sauerstoff in handelsüblichem Titan zufriedenstellend bewährt. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt bei einer Probemenge von 1 g 150 min. Einzelheiten sind dem mit 11 Abbildungen versehenen Original zu entnehmen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 647—657. Univ. Kyoto (Japan).

H. Garschagen

Die Abtrennung des Wismuts zur Bestimmung von Uran und Thorium in tertiären Wismutlegierungen führen G. W. C. Milner und J. H. Nunn[1] mittels Anionenaustausches aus. Sie benutzen dazu die früher gemachten Erfahrungen[2] und geben genauere Vorschriften für die Bestimmung des Urans bzw. Thoriums an. — *Vorschrift für die Trennung.* 500 mg Probe werden in 25 ml Salpetersäure (1 + 3) gelöst. Die Lösung wird in üblicher Weise durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. Salzsäure vollständig von Nitrat befreit. Der Rückstand wird in 50 ml 5 n Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird auf den Austauscher gebracht. Man läßt sie mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min durchlaufen, wäscht Lösegefäß und Säule 5mal mit je 10 ml 5 n Salzsäure und fängt alles in einem 250 ml-Becherglas auf. Zu der Lösung fügt man zur Zerstörung der organischen Substanz 5 ml 60%ige Perchlorsäure hinzu, dampft bis zum Rauchen ein und vollendet die Zerstörung durch tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure. In dieser Lösung wird das Thorium bestimmt. — Die Säule wird nun 5mal mit je 10 ml 0,2 n Salzsäure gewaschen. Das Eluat wird wie zuvor mit Perchlorsäure und Salpetersäure behandelt und dann darin das Uran ermittelt. Die Vorbereitung des Anionenaustauschers Deacidite FF ist schon früher beschrieben[2]. Es werden je Trennung 8—9 g des lufttrockenen Austauschers in eine 50 ml-Bürette eingefüllt. — *Vorschrift für die Thoriumbestimmung. a) 5—10% Thorium.* Der nach der sorgfältigen Zerstörung der organischen Substanz verbleibende Rückstand wird in 2—3 ml Salpetersäure (1+1) gelöst und die Lösung mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil von 20 ml wird auf etwa 100 ml verdünnt und auf einen p_H-Wert von 3—3,5 eingestellt. Nach Zufügen von 4—5 Tr. 0,1%iger Lösung von Brenzcatechinviolett titriert man mit 0,02 m ÄDTA-Lösung. — *b) 1—5% Thorium.* Man arbeitet wie unter a), titriert jedoch mit 0,005 m ÄDTA-Lösung und 2 Tropfen der Indicatorlösung. — *c) 0,1 bis 1% Thorium.* Der Rückstand wird in 2—3 ml Salzsäure (1 + 1) gelöst und die Lösung auf 50 ml aufgefüllt. Je nach Thoriummenge entnimmt man aliquote Teile von 5, 10 oder 25 ml und dampft sie zur Trockene ein. Den Rückstand nimmt man mit 0,5 ml konz. Salzsäure auf, verdünnt die Lösung in einem 50 ml-Meßkolben nach Zusatz von 5 ml 0,1%iger Thoronollösung [1-(o-Arsenophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsaures Natrium] bis zur Marke und mißt spektrophotometrisch gegen eine Lösung, die 0,5 ml konz. Salzsäure und 5 ml 0,1%ige Thoronollösung in 50 ml enthält. Nach der Messung wird die Probe unter Zusatz von 1 ml 60%iger Perchlorsäure zur Trockene eingedampft und dann wird die Messung wiederholt. Aus einer Eichkurve, die bis zu 500 μg aufgestellt ist, wird der Thoriumgehalt abgelesen. — *Vorschrift für die Uranbestimmung. a) 1—10% Uran.* Der Rückstand von der nassen Veraschung wird 3mal mit je 1 ml konz. Salzsäure zur

Trockne verdampft. Bei niederproz. Legierungen wird der Rückstand in 20 ml 25%iger Salzsäure gelöst, bei anderen Legierungen stellt man eine salzsaure Lösung des Urans her und entnimmt davon aliquote Teile mit 5—10 mg Uran. Volumen und Säuregrad werden auf 20 ml und 25 Vol-%/Volumen eingestellt. Die abgekühlte Uranlösung läßt man durch einen mit Salzsäure vorbehandelten Bleireduktor laufen, den man 5mal mit je 3 ml 10%iger Salzsäure wäscht. Die reduzierte Lösung wird nach Zusatz von 0,1 ml 0,001 n Ferroinlösung und 1 Tropfen Phosphorsäure mit 0,02 n Cer(IV)-lösung (11 g $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$ in 1 l n Schwefelsäure) bis zum Verschwinden der Rosafarbe titriert. Nach Zugabe von 9 Tropfen Phosphorsäure und 2—3 Tropfen Cerlösung wird zu Ende titriert. Ein Blindwert für die Salzsäure wird als Korrektur benutzt. 1 ml 0,02 n Cer (IV)-lösung entspricht 2,38 mg U. — *b) 0,1—1% Uran.* Zur polarographischen Bestimmung wird ein aliquoter Teil mit etwa 250 μg Uran zur Trockene gebracht. Man fügt 1 ml Wasser und 0,5 ml Tartratlösung (6 g Natriumtartrat + 0,15 g Natriumchlorid in 50 ml Wasser) hinzu und erwärmt. Nach dem Abkühlen und Versetzen mit 1 ml 60%iger Perchlorsäure wird mit Wasser auf 5 ml verdünnt. Man mißt bei —0,34 Volt gegen eine Quecksilberanode mit dem Rechteck-Polarographen. — Es werden gute Ergebnisse mitgeteilt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 494—499 (1957). Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England). — [2] Milner, G. W. C., u. J. W. Edwards: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 259 (1957); vgl. diese Z. **161**, 387 (1958). R. Klement

Ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in technischem Natriumhydroxyd beschreibt J. Zaremba[1]. Untersucht werden Laugen mit 12, 20, 40 und 50% NaOH, deren Kupfergehalte zwischen 10^{-2} und 10^{-4}% variieren. Als indifferenten Elektrolyt benutzt man das bei der Neutralisation des Natriumhydroxydes mit Salpetersäure (1:1) entstehende Natriumnitrat. An Hand von Modellversuchen wird der Einfluß der Konzentration des Natriumnitrates sowie der Menge der angewandten Säure auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse untersucht. Gleichzeitige colorimetrische, elektrolytische und gravimetrische Bestimmungen des Kupfergehaltes zeigen die Brauchbarkeit des polarographischen Verfahrens.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 76—79 (1956) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Gliwice (Polen). H. Zimmer

Zur polarographischen Bestimmung von Spuren Zink in Nickelsulfat verwendet M. Kołodziejczakowna[1] die Anreicherung und Trennung des Zinks von der Hauptmenge Nickel durch Extraktion als Dithizonat. Zur Steigerung der Selektivität erfolgt ein Zusatz von Kaliumcyanid und Acetatpuffer. Die Lösung, deren p_H-Wert auf 5 bis 5,5 eingestellt ist, wird mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, der Extrakt wird mit Salzsäure ausgeschüttelt, schließlich wird die wäßrige Phase zur Trockne eingedampft. Es wird in Grundlösung aufgenommen, die 0,1 n an Essigsäure und 0,025 n an Kaliumrhodanid ist und deren p_H-Wert 6 beträgt. Die Zn-Stufe ist dann von der Cu- bzw. Ni-Stufe deutlich getrennt. Bei einigen Tausendstel Prozenten Zn wird ein Fehler von 6% nicht überschritten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 61—71 (1956) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) K. Cruse

Zur direkten flammenphotometrischen Calciumbestimmung in Phosphat-, Carbonat- und Silicat-Gestein wird von H. Kramer[1] eine *Arbeitsvorschrift* angegeben: 100,0 mg Probe werden in einer Platinschale mit 5 ml Salpetersäure (1:1),

2,5 ml 75%iger Perchlorsäure und etwa 5 ml 47%iger Flußsäure auf dem Dampfbad erhitzt, gegebenenfalls nach erneuter Zugabe von Salpeter- und Flußsäure, und jeweils bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen eingeengt. Mit 20 ml Wasser wird bis zur vollständigen Auflösung digeriert. Die Lösung wird nach Zugabe von 20 ml Pufferlösung (s. unten) auf 100 ml aufgefüllt. Enthält die Probe mehr als 7% CaO, so muß vor Zugabe der Pufferlösung entsprechend verdünnt werden (auf weniger als 0,05 mg/ml). Bei weniger als 0,5% CaO wird eine Blindprobe empfohlen. Analysiert wird im Beckman DU-Spektralphotometer bei 554 mμ in der Knallgasflamme und durch Vergleich mit Standardlösungen, die aus Calciumcarbonat mit Salpetersäure (1:1) (10 ml je Liter) bereitet werden, in der Konzentration um je 10 ppm abgestuft sind und je 100 ml 2,5 ml 75%ige Perchlorsäure und 20 ml Pufferlösung enthalten. Durch den großen Mg-Zusatz sind Störungen durch Al und Phosphat völlig unterbunden. Zulässig sind Gehalte von 60% P_2O_5, 15% Fe_2O_3, 15% Na_2O, 7% K_2O und 1,3% MnO. Cr, Ti, V, Li und Ba stören in üblichen Mengen nicht. Bei Gehalten von 0—1% CaO sind die Ergebnisse auf $\pm 2\%$ mit Standardmethoden gut vergleichbar. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,01%. — *Herstellung der Pufferlösung.* 4 g Al-Folie, 9 g Mg-Späne, 0,5 g Fe-Draht, 2,957 g Natriumnitrat, 0,776 g Kaliumnitrat werden im 400 ml-Becher (zugedeckt) mit 100 ml konz. Salpetersäure übergossen und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 1200 ml Salpetersäure (1:1) in der Wärme gelöst und filtriert (Lösung A). Aus 22,0 ml 85%iger Phosphorsäure (D 1,69) werden ferner 200 ml einer Standardphosphatlösung gewonnen (Lösung B), von der eine 2,50 g Phosphor entsprechende Menge zu Lösung A gefügt wird. Das Gemisch wird dann auf 2 l aufgefüllt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 521—525 (1957). U. S. Geol. Survey, Washington, D. C. (USA). K. Cruse

Zur photometrischen Bestimmung von Eisen in Ton und Kalkstein empfehlen P. F. Lott und K. L. Cheng[1] die Farbreaktion mit Äthylendinitrilotetraacetat (ÄDTA) in ammoniakalischer Lösung (oberhalb p_H 10) bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd[2]. Dabei dient das Farbreagens gleichzeitig zur Maskierung störender Kationen. Es wird ein einfaches Verfahren beschrieben, das sich besonders für Routineanalysen eignet. — *Arbeitsweise.* 1,000 g der Probe wird mit Natriumcarbonat geschmolzen und dann in üblicher Weise gelöst. Man filtriert zur Entfernung der abgeschiedenen Kieselsäure und füllt im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Ein aliquoter Teil (5 ml) der erhaltenen Lösung wird im 25 ml-Meßkolben nacheinander mit 10 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung (37,23 g des Dinatriumsalzes auf 1 l), 3 ml 14 m Ammoniumhydroxydlösung und 4 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt. [Bei Gegenwart von Kobalt in der Probe muß nach Zugabe der Ammoniaklösung etwas Kaliumcyanid (etwa 3 mg) hinzugefügt werden.] Man verdünnt mit Wasser auf 25 ml und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 520 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Vergleichslösung ist Wasser. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 0—2,50 mg Eisen/25 ml Endlösung folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1777—1778 (1957). Univ. of Missouri, School of Mines and Metallurgy, Rolla, Mo. (USA). — [2] Cheng, K. L., u. P. F. Lott: Analyt. Chemistry **28**, 462 (1956); vgl. diese Z. **154**, 139 1957). K. Machner

Die Anwendung der Thermogravimetrie für die Analyse von Bodenproben bespricht R. Guennelon[1]. Beim langsamen Erhitzen (150°C/Std) dissoziiert $MgCO_3$ zwischen 400° und 550°C, $CaCO_3$ zwischen 600° und 800°C. Na_2CO_3 und ebenso $CaSO_4$ können nur unter Zumischung eines sauren Oxyds (Kieselgur oder

Kaolin) bei bequem erreichbaren Temperaturen völlig zersetzt werden. Die Reaktionstemperaturen liegen dann zwischen 500° und 900° C bzw. 950° und 1000° C. NaCl verflüchtigt sich oberhalb seines Schmelzpunktes. Aus den dabei auftretenden Gewichtsverlusten läßt sich auf die Menge der betreffenden Verbindung schließen. Das Verfahren hat gegenüber der chemischen Analyse den Vorteil, daß nicht einzelne Ionen bestimmt werden, sondern daß man den Gehalt an den einzelnen Salzen erhält, also die Ionen einander einwandfrei zuordnen kann.

[1] Chim. analytique **39**, 334—340 (1957). Centre Rech. Agronom. Sud-Est, Avignon (Frankreich). G. Denk

Colorimetrische Phosphatbestimmung in Rohphosphaten und Düngemitteln. K. Lasiewicz und H. Zawadzka[1] haben den Eignung des colorimetrischen Phosphatbestimmungsverfahrens als Molybdänblau (Metol als Reduktionsmittel) zur P_2O_5-Bestimmung in den genannten Materialien geprüft und dabei insbesondere auch den Einfluß von Citronensäure und Ammoniumcitrat sowie Schwefelwasserstoff auf die Extinktion der blauen Lösung untersucht. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschriften treten Störungen durch die genannten Stoffe nicht ein. Die Analysenergebnisse stimmen mit den gravimetrisch festgestellten Werten auf wenige Zehntel Prozente (absolut) überein; die Analysendauer beträgt nur ein Drittel der für die Gravimetrie erforderlichen Zeit. — *Rohphosphat.* Man behandelt 1 g Probe mit 50 ml Schwefelsäure (1.84) und 5 ml Salpetersäure, dampft bis zur Entwicklung weißer Dämpfe ein und füllt im 1 l-Kolben mit Wasser zur Marke auf. Zur Bestimmung entnimmt man 5—10 ml in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 10 ml Reduktionslösung (1 g Metol + 5 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ + 15 g $NaHSO_3$ in 500 ml Wasser) und 10 ml Ammoniummolybdatlösung (50 g Salz + 500 ml 10n Schwefelsäure im Liter) zu, läßt 10 min stehen, versetzt mit 20 ml 2n Natriumacetatlösung, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion in 1 cm-Küvetten im Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 50. Die Eichkurve ist eine Gerade. — *Superphosphat(I), Thermophosphat(II). Zur Bestimmung des gesamten Phosphatgehaltes* versetzt man 10 g I mit 100 ml Schwefelsäure (1 + 1) und 5 ml Salpetersäure (D 1,4) bzw. 2 g II mit 100 ml Schwefelsäure (1 + 1), dampft bis zum Rauchen ein, verdünnt mit 100 ml Wasser, füllt nach dem Erkalten bei I im 500 ml-Kolben, bei II im 1000 ml-Kolben zur Marke auf und filtriert. Bei I werden 25 ml des Filtrates nochmal mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. 10—16 ml dieser Lösung bzw. 4—10 ml des Filtrates von II werden wie bei Rohphosphat weiter behandelt. — *Zur Bestimmung des wasserlöslichen Phosphatgehaltes* füllt man 100 g I mit Wasser zu 500 ml auf, schüttelt $^1/_2$ Std im Schüttelapparat, filtriert, füllt 25 ml des Filtrates auf 500 ml auf und verwendet 10—16 ml davon zur colorimetrischen Bestimmung. — *Zur Bestimmung des citronensäurelöslichen Phosphatgehaltes* füllt man 2,5 g I. bzw. 1,5 g II mit 2%iger Citronensäurelösung auf 250 ml auf, schüttelt im Apparat und filtriert. Bei I werden 50 ml Filtrat auf 500 ml aufgefüllt. 10—16 ml davon werden wie oben weiterbehandelt. Bei II versetzt man 100 ml Filtrat mit 100 ml Schwefelsäure (1 + 1), läßt 10 min stehen, füllt in einem 1 Liter-Kolben zur Marke auf und verwendet 15—25 ml dieser Lösung zur colorimetrischen Bestimmung. — Eine weitere Arbeitsvorschrift betrifft die *Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure* in Superphosphat.

[1] Chem. analit. (Warschau) **1**, Nr. 1, 53—63 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.-fass.). Inst. f. Schwefelsäure und Phosphatdüngemittel, Luboń (Polen).
A. Kurtenacker

Zur Quecksilberbestimmung in Katalysatoren zur Erzeugung von Vinylchlorid extrahieren M. Šingliar und V. Kapišinská[1] das Quecksilbersalz ($HgCl_2$) aus dem Katalysator ($HgCl_2$ auf Aktivkohle) mit Königswasser und Wasserstoffperoxyd.

Mit Königswasser allein ist die Extraktion unvollständig. — *Ausführung.* Man spült 2,5—3 g des fein gepulverten Katalysators mit wenig Wasser in einen 250 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben, gibt 30 ml Königswasser zu, erhitzt bis die Entwicklung brauner Dämpfe aufhört (etwa 2 Std), gibt dann durch den Kühler 5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu und kocht eine weitere Stunde. Dann filtriert man, wäscht die Kohle auf dem Filter mit etwa 250 ml Wasser und fällt das Quecksilber im Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Das Quecksilbersulfid wird wie üblich mit Natriumsulfidlösung gelöst, durch Kochen mit Ammoniumnitrat wieder gefällt, in einen Filtertiegel G4 filtriert, gewaschen, bei 100° C getrocknet und gewogen.

[1] Chem. Zvesti **11**, 411—417 (1957) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Acetylenchem., Novaky (ČSR). A. KURTENACKER

Für die Bestimmung von freiem Maleinsäureanhydrid in Polyesterharzen empfiehlt O. MLEJNEK[1] ein photometrisches Verfahren, das auf der Messung der mit Dimethylanilin entstehenden gelbroten Farbe beruht. Die Farbe ist in reinen Lösungen von Maleinsäureanhydrid mindestens 1 Std beständig. Der wahrscheinliche relative Bestimmungsfehler beträgt in diesen Lösungen und auch in Lösungen der Polyesterharze etwa ± 2%. Ricinusöl, Maleinsäure, Hydrochinon und Styrol beeinflussen die Bestimmung nicht. Benzoylperoxyd stört. In Gegenwart des Kondensationsproduktes von Maleinsäureanhydrid mit Ricinusöl, stabilisiert mit Hydrochinon, nimmt die Farbintensität des Komplexes mit Dimethylanilin schon in den ersten Minuten nach Reagenszusatz ab. In diesen Fällen kann der Gehalt an Maleinsäureanhydrid durch Extrapolation auf die Zeit Null ermittelt werden, wobei allerdings mit einem wahrscheinlichen relativen Fehler von etwa ± 10,8% gerechnet werden muß. Man kann noch 0,2% Maleinsäureanhydrid in Polyesterharzen mit ausreichender Genauigkeit ermitteln. — *Aufstellung der Eichkurve.* Man pipettiert 0,5—5 ml einer Maleinsäureanhydridlösung (1 g in wasserfreiem Aceton zu 100 ml gelöst) in 25 ml-Meßkölbchen, füllt zu $^2/_3$ mit wasserfreiem Aceton auf, versetzt mit 5 ml frisch destilliertem Dimethylanilin und ergänzt mit Aceton zur Marke. Die Messung der Extinktion erfolgt in 20 ml-Küvetten mit Blaufilter (Lange-Colorimeter). Die Eichkurve ist stark gekrümmt. — *Zur Bestimmung in Polyesterharzen* löst man bei Gehalten von weniger als 1% Maleinsäureanhydrid 2 g Probe, bei Gehalten von 1—5% Anhydrid 1—0,5 g Probe, bei Gehalten von 5—10% Anhydrid 0,5—0,3 g Probe in 25 m-Kölbchen in wasserfreiem Aceton, gibt genau 5 ml Dimethylanilin zu, liest die Zeit ab und führt die Extinktionsmessungen in Intervallen von 1 min wie oben durch. Aus 5 Messungen extrapoliert man graphisch auf die Zeit Null.

[1] Chem. Zvesti **11**, 425—431 (1957) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Forsch.-Inst. f. Kabel u. Isolierstoffe, Bratislava (ČSR). A. KURTENACKER

Über eine Untersuchung der chemischen und thermischen Beständigkeit von Schalen und Bechern aus Hostaflon (Polytrifluorchloräthylen), die nach dem Spritzgußverfahren hergestellt wurden, berichtet H. POHL[1]. Zur besseren Wärmeübertragung wurden Heizblöcke mit Vertiefungen, die der Form der Gefäße genau angepaßt waren, aus Aluminium verwendet. Die Blöcke besaßen Bohrungen zur Aufnahme von Thermometern, damit durch Überwachung der Temperatur örtliche Überhitzungen vermieden werden konnten. — Es wurden mehrere Versuchsreihen, die sich über 8 Std und 6 Tage bei 100° C erstreckten, mit konz. Salz-, Salpeter-, Schwefel-, Fluß-, Bromwasserstoff-, Phosphor-, Perchlor- und 50%iger Chromschwefelsäure, sowie mit Gemischen aus konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure (3 + 1), Flußsäure und Salpetersäure (3 + 1), Salzsäure und Wasserstoffperoxyd (10 + 1) angestellt. Daneben wurden genau so mit 30%iger Kali- und

Natronlauge und 5%igem Oxinacetat gearbeitet. In keinem Falle lag die Zu- bzw. Abnahme über 0,03%. Eine weitere Versuchsreihe wurde bei erhöhten Temperaturen (150°C, 175°C und 200°C) über 5 Tage mit konz. Salpeter- und Schwefelsäure (5 + 2), konz. Schwefelsäure und konz. Phosphorsäure (2 + 1), nur mit konz. Schwefelsäure und noch mit 50%iger Natronlauge durchgeführt. Die Zu- bzw. Abnahme betrug max. 0,05%. — Die Versuche zeigen, daß Hostaflon eine vorzügliche Beständigkeit besitzt und als Gefäßmaterial für schwierige analytische Probleme, z. B. Spurenbestimmungen von Metallen und Nichtmetallen, besonders geeignet ist.

[1] Chemiker-Ztg. **81**, 681—683 (1957). Bundesanst. Materialprüfung, Berlin-Dahlem. H. Pohl

Für die Bestimmung des Gehaltes an aktivem Farbstoff (Azolithmin) im Handelslackmus geben N. Bellen und Z. Bellen[1] ein einfaches photocolorimetrisches Verfahren an. Es gründet sich darauf, daß nach Messungen der Verff. Azolithmin in alkalischer Lösung bei 600 mμ ein starkes Absorptionsmaximum besitzt, dessen Intensität mit steigendem p_H-Wert (p_H 8 -10) zunimmt. Im Bereich 0—150 mg/l ist bei p_H 11 (Boraxpuffer) das Beersche Gesetz erfüllt. Die Farbe der wäßrigen Lösung ist mindestens 7 Std beständig. Nach 12 Std nimmt die Farbintensität merklich ab. — *Ausführung.* Man löst im 100 ml-Meßkolben eine 0,01—0,05 g Azolythmin entsprechende Menge von fein pulverisiertem Lackmus in 10 ml Wasser, gibt 49,9 ml 0,1 n Natronlauge zu und ergänzt mit 0,2 m Boraxlösung (12,4 g Borax in 100 ml 1 n Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) zur Marke. Nach 5 min filtriert man und mißt die Extinktion bei 600 mμ (Gelbfilter).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 1, 65—69 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. allg. Chem. Warschau (Polen). A. Kurtenacker

Zur Bestimmung der Wirksamkeit eines Reinigungsmittels für metallische Milchkannen haben F. H. Firsching und H. E. Everson[1] das radioaktive *Calcium-45* verwendet. Die Verff. versetzen 40 ml Milch mit 1 ml einer Calcium-45-Lösung (0,05 mC) in einem 250 ml-Becherglas, lassen 10 min stehen, bringen dann 4 Platten des zu untersuchenden nichtrostenden Stahls zur Hälfte in die radioaktive Milch, lassen alles 40 min bei etwa 65 ± 1°C stehen, spülen die Platten mit destilliertem Wasser ab, lassen über Nacht trocknen, bestimmen jetzt in einem fensterlosen Zählrohr (Methandurchflußzähler) die Impulsrate der einzelnen Metallplatten, lassen die Platten anschließend 10 min lang bei etwa 38°C in einer 0,15%igen Lösung des Reinigungsmittels stehen, spülen mit dest. Wasser ab, und bestimmen wiederum wie vorher die Impulsrate nach 30 min langem Trocknen. Bei guten Reinigungsmitteln verbleibt nur wenig Radioaktivität auf der Platte.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **34**, 547—548 (1957). Central Res. Lab., Painesville, Ohio (USA). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Kupfer in mit Kupfernaphthenat, Kupferoxinat, wasserabstoßenden Mitteln und Feuerschutzmitteln imprägniertem Baumwolltuch geben J. Bubernak und A. D. Baskin[1] folgende elektroanalytische *Methode* bei kontrolliertem Kathodenpotential an: 5 g Probematerial werden kleingeschnitten, mit 35 ml konz. Schwefelsäure erhitzt und nach 45 min tropfenweise mit 72%iger Überchlorsäure (3 Tropfen/min) oxydiert. Nach 30—40 min ist die Zerstörung beendet (4 ml Überchlorsäure). 30 min lang wird anschließend zur Entfernung sämtlichen Chlors noch erhitzt. Kalt wird mit 50 ml Wasser verdünnt, mit Ammoniak gegen Lackmus schwach alkalisch gemacht und das Calciumsulfat und etwa teilweise mitgefälltes Antimon abfiltriert (Whatman Nr. 40). Dem auf 200 ml verdünnten Filtrat werden 12 g Ammoniumtartrat zugesetzt. Die Lösung wird mit Schwefel-

säure auf den p_H-Wert 5—6 eingestellt. Dann wird elektrolysiert, wobei die zylindrische Platinkathode langsam auf —0,6 V gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gebracht wird. Anode ist eine rotierende Platin-Netzelektrode. Nach 1—3 Std ist die Elektrolyse beendet (Kontrolle mit 5%iger Hexacyanoferrat(II)-lösung). Das abgeschiedene Kupfer wird gewaschen und gewogen. Wird das Kathodenpotential sorgfältig kontrolliert, so werden Eisen oder Antimon nicht abgeschieden. Die Analysen sind auf wenige Prozente reproduzierbar. Die mittlere Abweichung bei Gehalten von 0,001—0,388% liegt bei 0,003—0,005%. Die Methode ist auf eingehenden polarographischen Untersuchungen und Elektroanalysen von Testlösungen aufgebaut.

[1] Textile Res. J. **27**, 878—882 (1957). Chemicals Plastics Div., Natick, Mass. (USA). K. Cruse

Allethrin. D. Kelsey[1] hat Allethrinanalysen nach der Methode von J. N. Hogsett, H. W. Kacy und J. B. Johnson[2] mit Äthylendiamin zusammengestellt, die an verschiedenen Stellen und an verschiedenen Proben gewonnen wurden, mit dem Ziel, die optimalen Bedingungen zu ermitteln. Statistisch konstante Werte werden nach einer Reaktionsdauer von 24 Std bei 25°C oder von 2 Std bei 98°C ermittelt. Empfohlen wird die Standardisierung der Methode bei 25°C.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 379—381 (1956). Dep. Agric., Washington, D. C. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 1207 (1953); vgl. diese Z. **143**, 237 (1954). K. Cruse

---

4. Analyse von biologischem Material

Die Eignung von Glaselektroden zur Bestimmung des Natriumgehalts in biologischen Flüssigkeiten haben G. Eisenman, D. O. Rudin und J. U. Casby[1] eingehend untersucht. An systematischen Messungen mit Glassorten verschiedener Zusammensetzung wird gezeigt, daß sich spezifische Empfindlichkeitssteigerungen für eine Alkaliionenfunktion vor allem durch den Gehalt des Glases an Al_2O_3 züchten lassen, der mehr als 1 Mol-% betragen muß, und daß z. B. ein Glas aus 11 Mol-% Na_2O, 71 Mol-% SiO_2 und 18 Mol-% Al_2O_3 sich besonders für eine Natriumglaselektrode eignet. Die Potentialeinstellung solcher Elektroden folgt der empirischen, auch durch Meßergebnisse aus dem Schrifttum zu bestätigenden Beziehung: $E = E_0 + (RT/F) \cdot \ln [(A^+)^{1/n_{AB}} + k_{AB}^{1/n_{AB}}(B^+)^{1/n_{AB}}]^{n_{AB}}$, wobei (A^+) und (B^+) die Aktivitäten für ein bestimmtes Kationpaar bedeuten (z. B. H^+ und Na^+); k_{AB} und n_{AB} sind für jede Glassorte spezifische Konstanten. Die Empfindlichkeit der Glaselektroden für Na^+, K^+ oder Li^+ wird relativ zu H^+ angegeben und somit durch k_{AB} beschrieben. k_{AB} erreicht Werte von 10^{-10} bis 1; bei konstantem p_H (7,6) läßt sich für die spezifische Funktion für K^+-Aktivitäten (relativ zu Na^+) auch der Faktor 250 verwirklichen. Dabei sprechen die Glaselektroden auf einen Wechsel der Anionen nicht an, auch fremde Kationen (Ca, Mg, NH_4 und Li) stören nicht, sofern sie nicht in übermäßiger Menge vorhanden sind. Na, Si und Al des Glases können entsprechend durch Li oder K, durch Ge oder schließlich durch B ersetzt werden, ohne daß die Alkalifunktion davon betroffen wird. Die Untersuchungen sollen noch durch quantitative Bestimmungen ergänzt werden, da die Potentiale zeitabhängig (500 μV/Std entspr. 1,3%) sind, da auch mögliche meßtechnische Fehler nicht vollständig bekannt sind und die Rolle von Diffusionspotentialen bei biologischen Anwendungen noch geklärt werden soll. Ein Proteinfehler scheint sich nicht bemerkbar zu machen.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **126**, 831—834 (1957). Psychiatric Inst., Philadelphia, Pa. (USA). K. Cruse

Zur Bestimmung von nicht an Hämoglobin gebundenem Eisen im Knochenmark empfiehlt L. M. H. Kerr[1] eine einfache Methode, die mit ausreichender Genauigkeit für diagnostische Zwecke durchgeführt werden kann. Die erhaltenen Eisenwerte werden auf den Proteingehalt der Probe bezogen. — *Ausführung.* Zur Vorbereitung der Probe wird das Punktat mit Heparin versetzt. Die Knochenmarkteilchen werden daraus entnommen und in einem Reagensglas mit 1 ml 0,9%iger Natriumchloridlösung behandelt. Man läßt das Gemisch etwa 1 Std bei 4° C stehen, verreibt dann 5—10 mg des Knochenmarkgewebes in einem Glashomogenisator mit 1 ml Wasser zu einer gleichmäßigen Suspension und wäscht die Apparatur anschließend mit 0,5 ml Wasser. Aliquote Teile der erhaltenen Gewebesuspension werden zur Eisen- bzw. Eiweißbestimmung entnommen. — Die *Eisenbestimmung* wird im wesentlichen nach der von W. N. M. Ramsay und E. A. Campbell[2] angegebenen Methode durchgeführt. Man versetzt 1 ml der vorbereiteten Suspension mit 0,5 ml 0,5 m Natriumsulfitlösung und 1,5 ml einer 1%igen Lösung von α,α'-Dipyridyl in 10%iger Essigsäure (die Reagenslösungen werden vor Gebrauch mit Kohlenmonoxyd gesättigt), mischt gut, erhitzt 30 min im kochenden Wasserbad, verdünnt mit Wasser auf 3 ml, kühlt ab auf 4° C, zentrifugiert und mißt die Extinktion der überstehenden klaren Lösung bei 520 mμ gegen eine Blindlösung. — Zur *Eiweißbestimmung* ist das von O. H. Lowry u. Mitarb.[3] beschriebene Verfahren in geeigneter Weise umgearbeitet worden. Man versetzt 0,2 ml der Knochenmarksuspension mit 2 ml frisch bereiteter alkalischer Kupfersulfatlösung (1 ml einer 0,5%igen Lösung von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 1%iger Natriumkaliumtartratlösung wird mit 50 ml einer 2%igen Lösung von Na_2CO_3 in 0,1 n Natronlauge versetzt), läßt das Reaktionsgemisch 10 min bei Raumtemperatur stehen, fügt dann schnell und unter Schütteln 1 ml frisch bereitete, 0,1 n saure Reagenslösung nach Folin und Ciocalteu (British Drug Houses Ltd.) hinzu, läßt die erhaltene Lösung erneut 20 min bei Raumtemperatur stehen, kühlt ab auf 4° C, zentrifugiert und mißt die Extinktion der überstehenden blauen Flüssigkeit bei 750 mμ gegen eine Blindlösung. — Das Ergebnis wird in μg Eisen/100 mg Eiweiß angegeben.

[1] Biochemic. J. **67**, 627—630 (1957). North. General Hospital, Edinburgh (England). — [2] Biochemic. J. **58**, 313 (1954). — [3] Lowry, O. H., N. J. Rosebrough, A. L. Farr u. R. J. Randall: J. biol. Chemistry **193**, 265 (1951). K. Machner

Polarographische Bestimmung von ausgeschiedenem Kobalt. C. Milani[1] hat durch polarographische Untersuchung des *Harns die renale Kobaltausscheidung bei Ratten* nach Eingabe des Kobalts als Sulfat, als Nucleinkomplex und als Vitamin B_{12} festgestellt. Der von organischer Substanz befreite Harn wird in 1 n Kaliumcyanidlösung[2] polarographiert. Ausgewertet wird die Stufe bei $E_{1/2} = -1{,}25$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Das Maximum der Ausscheidung liegt bei sämtlichen Verbindungen am ersten Tag; nach 8 Tagen sind 68% des Sulfat-, 43% des Nucleinkomplex- und 10% des Vitamin-Kobalts ausgeschieden.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **33**, 414—416 (1957). Univ. Pavia (Italien). — [2] Kolthoff, I. M., u. J. J. Lingane: Polarography, Interscience Publ., New York, 1946, S. 286. K. Cruse

Eine Methode zur direkten Papierchromatographie freier Aminosäuren im Blut ohne Entsalzen gibt V. Jirgl[1] an. — *Ausführung.* 1 ml Serum enteiweißt man mit 9 ml Äthanol/Aceton (7:3) und zentrifugiert. Den gesamten Überstand bringt

man zur Trockne, extrahiert den Rückstand 3mal mit je 2 ml 96%igem Alkohol und verdampft den Alkohol. Diesen Rückstand löst man in 0,06 ml heißem 70%igem Äthanol, zentrifugiert und trägt einen aliquoten Teil (0,03 ml ≡ 0,5 ml Serum) auf Whatman-Papier Nr. 3 auf. In einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre chromatographiert man bei 20° C 7—8 Std mit n-Butanol/Methanol/Ameisensäure (6:1:3). Man trocknet 1 Std bei 70—80° C und macht die Flecken mit 0,1%iger Ninhydrinlösung in n-Butanol bei 70—80° C sichtbar. Die R_f-Werte von 12 Aminosäuren sind in einer Tabelle aufgeführt.

[1] Clin. Chemistry **3**, 154—155 (1957). Biochem. Labs., Univ. Hosp., Prag (ČSR).
E. Müller, Würzburg

Lösliche Proteine aus Rattenhirn untersuchten G. Inesi und P. Dessi[1] elektrophoretisch nach der Tiselius-Methode. — *Arbeitsweise.* Das entblutete und mit kalter physiologischer Kochsalzlösung gewaschene Gehirn wird gefroren zerkleinert, mit der gleichen Menge Veronalnatriumpufferlösung (p_H 8,6, Ionenstärke 0,1) 12 Std bei +2° C gehalten und schließlich 1 Std bei 20000 U/min in der gekühlten Zentrifuge zentrifugiert. Die klare Lösung wird in einer Mikrozelle mit 5 V/cm der Elektrophorese unterworfen. Mit monochromatischem Licht (546 mμ) wird die elektrophoretische Kurve aufgenommen. Beobachtet werden insgesamt 8 Zonen, von denen sich zwei durch besonders große Beweglichkeiten als Präalbuminzonen ausweisen. Durch Vergleiche mit papierelektrophoretischen Analysen tritt deutlich hervor, daß bei freier Elektrophorese nach Tiselius nur eine β-Globulin-Fraktion (β_2) gegenüber drei β-Fraktionen bei der Papierelektrophorese erhalten wird. Wird Cerebrospinalliquor papierelektrophoretisch analysiert, so lassen sich zwei β-Fraktionen feststellen.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **33**, 7—13 (1957). Univ. Bologna (Italien).
K. Cruse

Über die turbidimetrische Titration von Serumprotein berichten M. Sogami, Y. Momotani und Y. Inoue[1]. Das Verfahren[2] beruht auf der elektrophotometrischen Messung der Trübung, die entsteht, wenn man verdünnte Eiweißlösungen mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung kontinuierlich aussalzt. Es gilt die Gleichung $\ln I_0/I = kS$ (Lambert-Beer), worin S die Konzentration des ausgesalzenen Proteins bedeutet. Da durch den dauernden Zusatz von Ammoniumsulfatlösung eine Verdünnung eintritt, muß S korrigiert werden. Den richtigen Wert T erhält man nach der Gleichung $kS(V_t/V_o) = T$; hier ist V_0 das Anfangsvolumen der Proteinlösung und V_t das Volumen nach jedem Titrationsschritt. Wenn man dann die Differenz zwischen T vor und nach jeder Titration, $\Delta T/\Delta C$, auf der Ordinate gegen die Ammoniumsulfatkonzentration auf der Abszisse aufträgt, erhält man das „turbidimetrische Diagramm". Die Verff. haben Menschenserum in folgende Fraktionen aufgeteilt: Globulin I a′, a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2, II d, e, III f, g und Albumin h, i, j, k. Kaninchenserumglobulin I ist in 8 Komponenten zerlegt worden. — *Ausführung.* Das Serum wird mit 1%iger Natriumchloridlösung auf das 10—20fache verdünnt. 16,00 ml dieser Verdünnung füllt man in eine Küvette von 40 ml Inhalt. Der durchfallende Lichtstrahl trifft auf ein Elektrophotometer. Unter mechanischem Rühren mit 100 U/min läßt man aus einer Mikrobürette gesättigte Ammoniumsulfatlösung zutropfen. Nach angemessener Zeit stellt man den Rührer ab und mißt die Trübung. Dieser Vorgang wird immer wiederholt. Will man Unterfraktionen z. B. von γ-Globulin erhalten, löst man das Serum in 25%iger Ammoniumsulfatlösung und titriert mit 75%iger. Bei sehr niedrigen Eiweißkonzentrationen salzt man das Eiweiß mit Ammoniumsulfat aus, zentrifugiert und löst dann den

Niederschlag in 1%iger Natriumchloridlösung. Die Ergebnisse sind in Diagrammen wiedergegeben und werden mit den anderen Methoden verglichen.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **44**, 137—146 (1957). Univ. Kyoto (Japan). — [2] SOGAMI, M.: J. physiol. Soc. Japan, **17**, 123 (1955). — MOMOTANI, Y., u. M. SOGAMI: Jap. Bot. Mag. **76**, 178 (1954). — SOGAMI, M., Y. MOMOTANI u. Y. INOUE: Kinki Branch Meeting, physiol. Soc. Japan, Kanazawa Univ., July (1955); Kyoto Profect. Med. Coll., October (1955); Symposium on Protein, Tokyo Univ., November (1955). E. MÜLLER, Würzburg

Serumelektrophorese bei Trägern maligner Tumoren vor und nach der Bestrahlung. E. BOZZETTI und B. MAGRASSI[1] verwendeten die Elektrophorese nach TISELIUS, um die Veränderungen in Serum von Ratten festzustellen, die selbst Träger maligner Tumoren sind. Insbesondere wurde der Einfluß einer Bestrahlung auf den Gehalt der Serumproteide geprüft. Es resultierte ein starker Abfall des Albumingehalts und eine auffällige Veränderung der elektrophoretischen Kurven im Albumin-α_1-Globulin-Bereich, nicht aber im α_2-β-Globulinbereich, wie sie bei Menschenserum beobachtet wird.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **33**, 13—16 (1957). Univ., Pavia. K. CRUSE

Photometrische Bestimmung von reduzierenden Stoffen. B. MATKOVICS und E. KOVÁCS[1] beschreiben eine präzise, besonders bei *bakteriologischen Nährböden* verwendbare *photometrische Zuckerbestimmung* mit Hilfe des modifizierten Schoorlschen[2] titrimetrischen Verfahrens. — *Arbeitsweise.* In einen 50 ml-Meßkolben werden 1—20 ml einer maximal 70—90 mg Zucker enthaltenden Lösung gegeben und nach SCHOORL[2] mit je 10 ml einer Lösung A (69,28 g Kupfersulfat in 1 l Wasser) und B (364 g Seignettesalz und 100 g Natriumhydroxyd in 1 l wäßriger Lösung) versetzt. Bis zum Ausscheiden des Kupfer(I)-oxydes läßt man im Wasserbad bei Siedetemperatur, füllt dann mit Wasser bis zur Marke auf und läßt den Niederschlag sedimentieren. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird in entsprechender Schichtdicke im Pulfrich-Photometer (mit Filter S 35) die Extinktion abgelesen. Über Eichkurven ergibt sich der Zuckergehalt der Probe. Als Vergleichsprobe dient der Nährboden ohne Zucker.

[1] Naturwissenschaften **44**, 616 (1957). Univ. Szeged (Ungarn). — [2] SCHOORL, S. N.: Chem. Weekbl. **26**, 130 (1929); vgl. diese Z. **105**, 233 (1936). D. JENTZSCH

Über Störungen der polarimetrischen Zuckerbestimmung im Harn nach Verabreichung von Tetracyclin berichtet A. HÄUSSLER[1]. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß Tetracyclin mit den üblichen Zuckerreagentien wie Nylanders-, Fehlings- und Trommers-Reagens positive Reaktion zeigt. Auf Grund seines Aufbaues beeinflußt Tetracyclin auch die quantitative polarimetrische Zuckerbestimmung. Dabei ergeben sich keine brauchbaren Werte. Eine Elimination des Tetracyclins durch Fällungsreaktionen mit Bleiacetat, Kaliumhexacyanoferrat(II) u. a. bringt keine Verbesserung der Ergebnisse. Brauchbare Resultate erhält man jedoch bei der Anwendung der Gärmethode. Der größere Zeitaufwand bei dieser Methode wird durch die Genauigkeit der gewonnenen Resultate kompensiert.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290**, H. 2, Mitt. dtsch. pharmaz. Ges. u. pharmaz. Ges. in der DDR **27**, 202—205 (1957). Farbwerke Hoechst. H. ZIMMER

Ein papierchromatographisches Verfahren für Trennung und Nachweis von Adrenalin(I) und Noradrenalin(II) aus Nebennieren beschreibt C. PRINA[1]. —

Arbeitsweise. Man bringt 0,05—0,1 ml eines nach HÖKFELT[2] bereiteten Nebennierenextraktes auf Whatman-Papier Nr. 1 und entwickelt unter Verwendung des Hydrochlorids von I und des Bitartrats von II als Bezugssubstanzen aufsteigend innerhalb von 24 Std mit 70%igem wasserhaltigem Propanol. Die lufttrockenen Chromatogramme besprüht man zur Sichtbarmachung der Substanzen mit 0,5%iger wäßriger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung. Der R_f-Wert von I ist höher als der von II (Abbildungen von Papierchromatogrammen im Original).

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **33**, 22—23 (1957). Univ. Pavia (Italien). — [2] Acta physiol. scand. **25**, suppl. **92**, 1 (1951). K. SÖLLNER

Für die Bestimmung der 3-Hydroxy-17-ketosteroide im Harn empfehlen G. CAVINA und L. TENTORI[1] die folgende *Arbeitsweise*, deren Einzelheiten an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen: Man bringt den neutralen ätherischen Extrakt aus 200—300 ml Urin zur Trockne und nimmt den Rückstand mit wasserfreiem Benzol zu einer Lösung auf, die etwa 2,5—3,0 mg der gesamten 17-Ketosteroide in 0,5 ml Lösung enthält. (In einem anderen Teil der Urinprobe werden die gesamten 17-Ketosteroide im Gesamtätherextrakt oder in dem mit Girard-Reagens isolierten Anteil bestimmt.) 0,5 ml der oben erhaltenen benzolischen Lösung fügt man zu einer Pyridinsulfonatlösung, die jeweils frisch hergestellt wird, indem man eine eisgekühlte Mischung von 0,2 ml wasserfreiem Benzol und 0,02 ml wasserfreiem Pyridin mit 0,035 ml einer 10%igen Lösung von Chlorsulfonsäure in wasserfreiem Chloroform versetzt. Man erhitzt 90 min unter häufigem Schütteln im Wasserbad auf 70° C, fügt 10 ml Petroläther zu, beläßt einige Stunden im Kühlschrank, dekantiert die Petrolätherlösung, trocknet den Rückstand im Stickstoffstrom und nimmt ihn in Wasser zu einem Gesamtvolumen von 1 ml auf. Eine rötliche Färbung, die durch kleine Mengen von suspendiertem Material bedingt ist, wird durch Zentrifugieren beseitigt. Die Lösung wird in Phosphatpuffer von p_H 7,4 der Papierelektrophorese unterworfen[2]. Man entwickelt mit alkalischer m-Dinitrobenzollösung und eluiert eine entsprechende, nicht mit Dinitrobenzol behandelte Fläche wiederholt mit Äthanol-Wassergemisch (1:1). Das Eluat wird abgedampft, der Rückstand mit 0,2 ml absolutem Äthanol aufgenommen. In der Lösung wird die spektralphotometrische Bestimmung nach W. ZIMMERMANN[3] durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. — Nach Versuchen mit reinen Steroidlösungen werden bei dem Verfahren 85—90% der angewendeten Steroide wiedergefunden, und zwar werden nur die 3-Hydroxy-17-ketosteroide erfaßt, während andere im Harn ebenfalls vorhandene Steroide, wie 3-Chlor-Δ_5-androsten-17-on, Δ_2-Androsten-17-on, 3-17-Diketosteroid, Dioxy-17-ketosteroid nicht mitbestimmt werden.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **32**, 1109—1111 (1956). Ist. Superiore Sanità, Rom (Italien). — [2] CAVINA, G., u. L. TENTORI: Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **31**, 1666 (1955). — [3] Vgl. u. a. diese Z. **137**, 316 (1952/53); **139**, 78 (1953).
A. KURTENACKER

Neue Reagentien für den Nachweis von Bilirubin (Bn) in pathologischem Serum oder Urin empfehlen M. Z. BARAKAT, S.K. SHEHAB und M. M. EL-SADR[1]. — *Reagentien.* I. Man mischt eine Lösung von 12,5 g Trichloressigsäure in 50 ml Wasser mit 5 ml 10%iger Kaliumcyanoferrat(III)-lösung (vor Licht geschützt aufzubewahren). II. Gesättigte wäßrige Ammoniummolybdatlösung. III. 0,1%ige wäßrige Lösung von N-Bromsuccinimid oder N-Chlorsuccinimid. IV. Diazo-Reagens: A. Man löst 0,1 g Anthranilsäure in 1,5 ml konz. Salzsäure und füllt mit Wasser auf 100 ml auf (frisch zu bereiten). B. 0,5%ige wäßrige Natriumnitritlösung. Zum Gebrauch mischt man 25 ml A mit 0,75 ml B. — *Bn in Serum.* 1. 2 Tropfen Serum und 2 Tropfen I geben eine blaue bis grüne Fällung (normales Serum gibt bei

gleicher Behandlung eine weiße Fällung). 2. Die Mischung von je 2 Tr. Serum, II und 60%iger Schwefelsäure färbt sich blau (normal: weiße Fällung). 3. Je 2 Tr. Serum und IV ergeben eine Purpur- bis Violettfärbung, die bei Zusatz von 2 Tr. 2%iger Natronlauge in Farblos umschlägt, während normales Serum farblos bleibt und bei Natronlaugezusatz gelb wird. *Bn in Urin.* 1. 2 ml Urin und 2 ml I geben Grünblaufärbung (normal: gelb). 2. 2 ml Urin, mit 1 ml II gemischt und mit 3 ml 60%iger Schwefelsäure unterschichtet, ergeben an der Berührungsstelle einen grünen Ring; allmählich nimmt die obere Schicht Grünfärbung an. Schüttelt man um, so entsteht eine matte grüne Färbung und beim Stehen setzt sich ein blaugrüner Niederschlag ab (normal: violetter Ring, beim Schütteln Violettfärbung, beim Stehen violetter Niederschlag). 3. 2 ml Urin, nach und nach mit 3—12 Tr. III versetzt, zeigen beim Umschütteln eine blaugrüne, in olivgrün übergehende Färbung (normal: keine Farbänderung). 4. Bei Zusatz von 3—10 Tr. IV zu 2 ml Urin entsteht beim Schütteln eine purpurne Färbung, die sich auf Zusatz von 10 Tr. 2%iger Natronlauge nicht ändert (normal: keine Färbung oder tiefgelb bis orange). *Tüpfelreaktionen.* In der durch Zusatz von 5 ml gesättigter Bariumchloridlösung zu 25 ml Urin entstandenen und abfiltrierten Fällung läßt sich Bn durch Zusatz von je 2 Tr. der genannten Reagentien nachweisen. Im Diazoreagens kann die Anthranilsäure auch durch andere Aminoverbindungen ersetzt werden (Farbtabelle im Original).

[1] Clin. Chemistry **3**, 135—144 (1957). K. Söllner

Über den Nachweis der Indol-3-carbonsäure als Muttersubstanz der Skatolchromogene im menschlichen Harn und über den papierchromatischen Nachweis der Skatoxylschwefelsäure berichtet P. Decker[1]. Nach Skatolgaben tritt im Schweineharn ein Skatolchromogen auf, das auch im normalen und pathologischen Menschenharn vorkommt. Durch zweidimensionale Papierchromatographie (I. Isopropylalkohol/konz. Ammoniak/Wasser = 80:10:10; II. Isopropylalkohol/Eisessig/Wasser = 70:20:10) ließ sich das Chromogen als Indol-3-carbonsäure identifizieren. Sie gibt mit 2%iger Dimethylaminobenzaldehydlösung in 5%iger Salzsäure eine violettstichige Rotfärbung und fluoresciert im UV-Licht rotviolett. Auf die gleiche Weise ließ sich ein Homologes des Indikans in ähnlicher Menge und Häufigkeit nachweisen: die Skatoxylschwefelsäure. Sie gibt mit obigem Reagens eine rein blaue Färbung.

[1] Naturwissenschaften **44**, 330—331 (1957). E. Müller, Würzburg

Nucleinsäuren in Bluteiweißkörpern wurden (wegen ihrer engen Beziehung zum Stoffwechsel der Organe) von J. Rechenberger[1] durch Fällung von 0,5 ml Plasma oder Serum mit überschüssigem Methanol, Waschen des Niederschlags mit Methanol auf der Zentrifuge, kurze Hydrolyse mit physiologischer NaCl-Lösung oder 0,1 n Lauge bei 37° C, Extraktion der Hydrolysate mit 5%iger Perchlorsäure in der Kälte sowie mit 20%iger Perchlorsäure bei 80° C 5 min lang (Wasserbad) und Spektralphotometrie der zentrifugierten Extrakte zwischen 240 und 310 mμ nachgewiesen. In den vereinigten Extrakten wurde die Ribose mit der HCl-Orcin- und die Desoxyribose mit der Indolreaktion[2] festgestellt und mittels entsprechender Eichkurven bestimmt. In den Bluteiweißkörpern sind bis zu 99% der Nucleinsäuremengen als Ribonucleinsäure zu erfassen. Die Werte schwanken je nach Erkrankung.

[1] Naturwissenschaften **44**, 494—495 (1957). Mediz. Univ.-Klinik Leipzig. — [2] Ceriotti, G.: J. biol. Chemistry **214**, 59 (1955). H. Freytag